



# Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le "lavage" d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium

Marie Lacroix

## ► To cite this version:

Marie Lacroix. Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le "lavage" d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066414 . tel-01127538

**HAL Id: tel-01127538**

**<https://theses.hal.science/tel-01127538>**

Submitted on 7 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité:

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre (ED 388)

Présentée par

**M<sup>lle</sup> Marie LACROIX**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE et MARIE CURIE**

Titre de la thèse :

Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le "lavage" d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium.

Soutenue le 24 Janvier 2014

Devant le jury composé de :

Alain DURAND  
Jean-Louis FLÈCHE

Rapporteurs

Alexandre CHAGNES  
Isabelle MABILLE  
Christophe PERRAIS

Examineurs

Jean-Pierre SIMONIN

Directeur de thèse

# Résumé

---

Dans le cadre du développement des réacteurs de génération IV, une des voies de recherche concerne le développement des réacteurs à neutron rapide à caloporteur sodium. Le CEA a pour projet la construction d'un prototype de réacteur de ce type appelé « ASTRID ». En réponse aux besoins de développement de ce prototype, des recherches sont menées sur la disponibilité et, en particulier, sur la réduction des temps de lavage du sodium résiduel des assemblages de combustible, lors de leur déchargement. En effet, le lavage étant réalisé avec de l'eau, qui est très réactive avec le sodium, celle-ci est amenée de façon très progressive pour le traitement. Une solution alternative, actuellement à l'étude au CEA, et qui fait l'objet de ce mémoire de thèse, consiste en l'utilisation de solutions aqueuses salines permettant de ralentir la cinétique de la réaction du sodium avec l'eau. Ce travail de thèse présente les différents sels évalués et tente d'expliquer leur mécanisme d'action.

## Mots clefs

---

Lavage, assemblage de combustible, sodium, solutions salines, sels, Réaction Sodium-Eau, cinétique

# Abstract

---

Study of the moderating effect of salts on the sodium-water reaction on the cleaning of irradiated fuel assemblies from fast neutron reactors, using fluid sodium heat transfer

Within the framework of the development of generation IV reactors one of the research tracks is related to the development of fast neutron reactors using fluid sodium heat transfer. The CEA (French Alternative Energies and Atomic Energy Commission) plans to build a prototype of reactor of this type called “ASTRID”. To address development requirements for this prototype, research is in progress on the reactor’s availability and in particular on the reduction of the washing duration for residual sodium fuel assemblies during their discharge. In fact, because sodium is very reactive with water (presently the only available process), the washing is done, for example, by very gradual addition. A solution currently being studied at the CEA and which is the subject of this thesis report consists of the addition of an aqueous salts solutions to the washing water in order to slow down the kinetic reaction. This doctoral dissertation describes the various salts, which have been evaluated and aims to explain their action mode.

## Keywords

---

Cleaning, fuel assembly, sodium, salt solutions, salts, Water Sodium Reaction, kinetics

Ce travail de thèse a été préparé au sein de deux laboratoires :



Laboratoire d'études des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs  
(LIPC)  
CEA Cadarache, Direction de l'Énergie Nucléaire, Département des  
Technologies Nucléaires, Service des Technologies et Procédés  
Avancés  
13108 Saint Paul lès Durance, France



Laboratoire de Physicochimie des Électrolytes, Colloïdes et Sciences  
Analytiques (PECSA)  
Université Pierre et Marie Curie  
4 place Jussieu  
75005 Paris, France

# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'études des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs (LIPC) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives de Cadarache en collaboration avec le laboratoire PECSA de l'Université Paris 6, qui fait partie de l'école doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388) à l'Université de Pierre et Marie Curie. Je remercie tout particulièrement mon encadrant, N. Simon, ingénieur-chercheur au CEA, pour sa disponibilité et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens aussi à remercier J.P. Simonin, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire PECSA qui a assuré la direction de cette thèse, pour ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie également C. Perrais, chef du laboratoire, et E. Hervieu, chef du Service des Technologies et des Procédés Avancés, pour m'avoir accueillie et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie vivement J.L. Flèche, ingénieur-chercheur au CEA, ainsi que A. Durand, professeur au laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (ENSIC), qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du laboratoire, et particulièrement S. Trambaud pour ses précieux conseils lors des expérimentations, ainsi que les stagiaires que j'ai pu encadrer : Sarah Bouleznakher, Marion Delorme...

Je tiens tout particulièrement à remercier tout le laboratoire pour son soutien lors du décès de Nicole Simon. Nous avons partagé cette étape difficile tous ensemble. À cette occasion, je remercie C. Perrais pour avoir repris la relève lors de la dernière ligne droite de ma thèse.

Je n'oublie pas non plus mes amis et ma famille qui ont su me soutenir et me redonner confiance lors de mes moments de désespoir où rien ne fonctionnait comme je l'espérais.

*À Alexandre, à ma famille,  
En mémoire de Nicole,*

# Table des matières

---

Résumé .....	2
Abstract .....	3
Remerciements .....	5
Nomenclature .....	9
Définitions.....	11
Abréviations.....	12
1. Introduction .....	13
2. Analyse bibliographique.....	23
2.1. Chimie du sodium (Na) .....	23
2.1.1. Propriétés du sodium .....	23
2.1.1.1. Propriétés physiques .....	23
2.1.1.2. Propriétés chimiques .....	24
2.1.2. La réaction du sodium avec l'eau .....	25
2.1.3. Explication du pic de pression .....	27
2.1.4. Code PRÉDIRE .....	28
2.2. Les procédés de lavage existants pour les assemblages .....	31
2.2.1. Procédé à la vapeur d'eau .....	31
2.2.2. Immersion dans l'eau.....	32
2.3. Expériences préliminaires de réaction sodium-solution aqueuse .....	32
2.3.1. Essais issus de la bibliographie.....	33
2.3.2. Essais effectués antérieurement au CEA .....	34
2.4. Modélisation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses .....	36
2.4.1. Force ionique .....	36
2.4.2. Activité et coefficient d'activité.....	36
2.4.3. Modèles « électrolytiques » .....	37
2.4.3.1. Théorie de Debye-Hückel [23].....	38
2.4.3.2. Extension de la théorie de Debye-Hückel [24] .....	39
2.4.3.3. Théorie de Guggenheim.....	39
2.4.3.4. Modèle de Pitzer .....	40
2.4.4. Modèles de composition locale [28, 29] .....	41
2.4.4.1. Modèle NRTL-électrolyte .....	42
2.4.4.2. Modèle UNIQUAC-électrolyte .....	43
2.5. Modélisation de l'interface sodium / solution .....	43
2.5.1. Approche thermodynamique.....	43
2.5.2. Simulations <i>ab initio</i> .....	45
2.6. Structuration de l'eau.....	46



<b>3. Réalisation des expérimentations .....</b>	<b>51</b>
3.1. Méthodologie.....	51
3.2. Présentation du banc expérimental .....	51
3.2.1. Descriptif .....	51
3.2.2. Déroulement d'un essai .....	54
3.2.2.1. Préparation échantillon sodium.....	54
3.2.2.2. Préparation de la solution.....	54
3.2.2.3. Déroulement de l'essai.....	54
3.3. Choix des sels .....	56
3.4. Évaluation de la réaction entre le sodium et les sels aux ions multiples.....	59
3.4.1. Calorimétrie .....	59
3.4.2. Mise en œuvre.....	60
3.4.3. Résultats et interprétation .....	60
<b>4. Exploitation des résultats.....</b>	<b>67</b>
4.1. Résultats des essais en pression.....	67
4.1.1. Eau pure .....	68
4.1.2. Série « cation commun » .....	70
4.1.2.1. Cation sodium $\text{Na}^+$ .....	70
4.1.2.1. Cation potassium $\text{K}^+$ .....	77
4.1.2.2. Cation lithium $\text{Li}^+$ .....	81
4.1.3. Série « anion commun » .....	84
4.1.3.1. Anion hydroxyde $\text{HO}^-$ .....	84
4.1.3.2. Anion chlorure $\text{Cl}^-$ .....	85
4.1.3.3. Anion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ .....	88
4.1.3.1. Anion acétate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .....	89
4.1.4. Série « oxydo-réduction ».....	92
4.2. Interprétation des essais en pression.....	94
4.2.1. Hydratation des ions .....	95
4.2.2. Activité de l'eau.....	96
4.2.2.1. Calcul de l'activité de l'eau.....	96
4.2.3. Théorie « structure breaking » et « structure making » .....	100
4.2.3.1. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie .....	100
<b>5. Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>102</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>104</b>
Annexe 1. Thermogrammes .....	104
Annexe 2. Courbes d'activités d'eau de différents électrolytes .....	112
Annexe 3. Solubilité de différents sels.....	118
<b>Liste des figures &amp; tableaux.....</b>	<b>119</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>125</b>

# Nomenclature

$\text{\AA}$	distance minimale d'approche entre deux ions	m
$a$	activité	
$a_w$	activité de l'eau	
$A^{DH}$	constante de Debye-Hückel	$\text{m}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
$A^\phi$	constante de Debye-Hückel (modèle de Pitzer)	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
$A_\eta$	constante de l'expression de Jones-Dole pour la viscosité relative	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
$b$	constante empirique du modèle de Pitzer	$\text{m}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
$B_{ca}$	paramètre binaire qui peut être ajusté à partir de données expérimentales ou bien évalué à partir de caractéristiques des ions	
$B^{DH}$	constante de Debye-Hückel	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
$B^\phi$	second coefficient de viriel (modèle de Pitzer)	
$B_\eta$	constante spécifique d'un solvant de Jones-Dole pour la viscosité relative	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{p,v}$	capacité calorifique	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_\phi$	troisième coefficient de viriel (modèle de Pitzer)	
$C$	concentration molaire ou massique (molalité)	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (M) ou $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$E$	énergie	J
$e$	charge électronique	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$f^\phi$	fonction de la force ionique du modèle de Pitzer	
$G$	énergie de Gibbs	J
$g_{ij}$	énergie d'interaction entre les espèces i et j	J
$H$	enthalpie	J
$I_c$	force ionique d'une solution	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$k$	constante de Boltzmann	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$m$	masse	kg
$M$	masse molaire	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_E$	molalité de l'électrolyte E	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

n	nombre d'espèces ioniques en solution	
$n_i$	nombre de moles de l'espèce i	mol
N	nombre d'Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
P	pression	Pa
Q	chaleur	J
R	constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	température	°C ou K
V	volume	$\text{m}^3$
W	travail	J
$x_i$	fraction molaire globale du composé i	
z	valence de l'ion	
<hr/>		
$\alpha, \beta^{(0)}, \beta^{(1)}$	paramètres du modèle de Pitzer	
$\gamma$	rapport des chaleurs spécifiques	
$\gamma_E$	coefficient d'activité de l'électrolyte E	
$\Delta S_{\text{struct}}$	entropie structurelle	J
$\Delta G_{\text{HB}}$	contribution des liaisons hydrogènes à l'énergie totale du système	J
$\varepsilon$	constante diélectrique	
$\eta$	viscosité dynamique de la solution	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\eta_0$	viscosité dynamique du solvant pur	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\lambda_{ij}$	paramètres d'interactions binaires entre deux ions du modèle de Pitzer	
$\mu$	potentiel chimique	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\mu_{ijk}$	paramètres d'interactions binaires entre trois ions du modèle de Pitzer	
$v_{vs}$	volume spécifique de la vapeur saturée	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$
$\Phi$	coefficient osmotique	
$\theta, \psi$	combinaison des second et troisième coefficients de viriel, modèle de Pitzer	
$\tau_{ij}$ et $\alpha_{ij}$	paramètres ajustables du modèle NRTL-électrolyte	

# Définitions

---

Mix énergétique	La répartition des différentes sources d'énergies primaires consommées pour la production des différents types d'énergies
Assemblage de combustible	Le combustible nucléaire se présente sous la forme d'assemblages constitués d'un faisceau d'aiguilles (271 pour Superphénix), liés par une structure rigide constituée de tubes et de grilles. Chaque crayon est constitué d'un tube de zirconium étanche dans lequel sont empilées les pastilles d'oxyde d'uranium (ou d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium), constituant le combustible [1].
Fertile	Un nucléide est dit fertile, s'il peut se transformer en nucléide fissile par capture d'un neutron. Exemple : l'uranium 238, qui se transforme en plutonium 239, est un nucléide fertile.
Fissile	Un nucléide est dit fissile si son noyau est susceptible de subir une fission sous l'effet de neutrons de toutes énergies. Exemple : l'uranium 235. En toute rigueur, ce n'est pas le noyau appelé fissile qui subit la fission mais le noyau composé formé suite à la capture d'un neutron.
Surgénérateur	Pouvoir fabriquer de la matière fissile
Transmutation	Suite à une réaction nucléaire provoquée ou spontanée, d'un élément en un autre élément. Pour les déchets, le but est de transformer des isotopes de durée de vie longue en d'autres isotopes à durée de vie plus courte
Matière fissile	Un nucléide est dit fissile si son noyau est susceptible de subir une fission sous l'effet de neutrons de toutes énergies
Fluide caloporteur	Fluide (gaz ou liquide) circulant dans le cœur d'un réacteur nucléaire pour en évacuer la chaleur. Le fluide caloporteur permet de transporter l'énergie libérée par les réactions de fission sous forme de chaleur vers les organes de production d'électricité qui vont la transformer en une énergie mécanique (turbine) puis électrique (alternateur) selon un principe identique à celui des centrales thermiques classiques (gaz, charbon ou fioul).
Prolifération	Créer de la matière fissile permettant de faire des bombes atomiques, i.e. avec un enrichissement supérieur à 20 %

# Abréviations

---

CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
IAEA = AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique (International Atomic Energy Agency), 1957
RNR-Na	Réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium
GIF	Forum International de Génération IV
LIE	Limite Inférieure d'Explosivité : la concentration du combustible en dessous de laquelle la combustion ne peut ni s'entretenir ni se propager.
RSE	Réaction Sodium Eau
NaK	Alliage de sodium (Na) et de potassium (K)

# Chapitre 1

---

## Introduction

De nos jours, le contexte énergétique est une préoccupation en France et dans le monde entier. En effet, on estime qu'en 2030 la demande mondiale en énergie primaire<sup>1</sup> devrait croître de 50 % par rapport à celle de 2008. La question de la pénurie d'énergie est donc posée à l'échelle mondiale.

Actuellement, la forme d'énergie primaire la plus utilisée dans le monde est l'énergie fossile : pétrole et gaz. Cependant, le coût de ces énergies est voué à augmenter. Du fait de leur disparition progressive, les coûts d'extraction vont progressivement augmenter.

L'industrialisation des pays occidentaux a conduit à la production de gaz à effet de serre qui sont, selon les experts en climatologie, à l'origine du dérèglement climatique. L'industrialisation récente des pays émergents et leurs fortes démographies contribuent toujours plus à cette production de gaz à effet de serre et à la diminution des réserves en énergies fossiles. On constate aujourd'hui que deux tiers des émissions de gaz à effet de serre proviennent de la production d'énergie par combustion de matériaux fossiles. Lors de la conférence de l'International Atomic Energy Agency (IAEA) « World Energy Outlook 2010 « New Policies » », les scientifiques ont prévu une augmentation de la consommation d'énergie de + 1,2 % par an avec un mix de 80 % d'énergies fossiles, une augmentation de production de dioxyde de carbone de + 50 % entre les années 2008 - 2035 et une augmentation de la température moyenne de + 2 à + 4 °C d'ici la fin du siècle. De plus, la consommation grandissante et le fait que nombreux pays producteurs de pétrole sont géopolitiquement instables entraînent une augmentation du prix du baril de pétrole. Ces fluctuations de prix sont en grande partie dues à l'insécurité dans ces pays, mais aussi, dans une moindre mesure à la découverte de nouveaux gisements rendus compétitifs du fait de l'augmentation des cours des hydrocarbures. Il faudra à terme prendre en compte l'épuisement de certains gisements pétrolifères.

Pour s'affranchir de la pénurie d'énergies fossiles, une des solutions envisagées est le recours à un mix énergétique dont l'énergie nucléaire est une composante. Ce mix énergétique permettra de réduire les émissions de dioxyde de carbone, le coût de l'énergie, les transports et devrait être plus fiable.

En France, la production nette d'électricité en 2012 [2] est majoritairement d'origine nucléaire (75 %), puis hydraulique (11 %), thermique (9 %) et autres (éolien, photovoltaïque) (5 %). Ces proportions ne correspondent pas aux proportions mondiales [3] pour lesquelles, en 2007, l'énergie thermique représente 68 %, l'énergie hydraulique 16 % et l'énergie nucléaire 14 %.

Nous nous sommes consacrés dans ce travail au domaine de l'énergie nucléaire.

---

<sup>1</sup> Énergie disponible dans la nature avant toute transformation.

Il existe différentes filières de réacteurs nucléaires. Une filière désigne un ensemble de réacteurs ayant une conception et une réalisation proches. Plusieurs critères sont ainsi pris en considération dans le classement des filières; les plus importants sont : le combustible nucléaire, le modérateur (ou son absence dans le cas des réacteurs à neutrons rapides) et le caloporteur. Les réacteurs peuvent également être classés en génération, c'est-à-dire par date de construction :

- ◊ La première génération regroupe les réacteurs construits avant 1970, qui ont été, dans leur grande majorité, arrêtés (totalement en France).
- ◊ La deuxième génération concerne les réacteurs construits entre 1970 et 1998. Ils sont actuellement en service. Au niveau international, ce sont en majorité des réacteurs à eau pressurisée (REP). Il y a également les réacteurs avancés au gaz (AGR), les réacteurs à eau bouillante (REB), les réacteurs à eau bouillante modérés au graphite (soviétique, RBMK), les réacteurs à eau lourde pressurisée (PHWR), les réacteurs à l'uranium naturel à eau lourde (Canada, CANDU) et finalement, à l'état de prototype les réacteurs à neutrons rapides RNR.
- ◊ La troisième génération désigne les réacteurs conçus à partir des années 1990 dont la conception prend en compte le retour d'expériences des précédentes générations ; en particulier les accidents de Three Mile Island (États-Unis, 1979), Tchernobyl (Ukraine, 1986) et plus récemment Fukushima (Japon, 2011). La génération III+ est une évolution de la troisième génération. Il existe de nombreux types de réacteurs dans cette catégorie. Celle qui nous est la plus proche a été développée conjointement par AREVA et SIEMENS : c'est l'EPR (initialement European Pressurized Reactor, puis Evolutionary Power Reactor).
- ◊ La quatrième génération désigne quant à elle les six filières à l'étude du Forum International Génération IV qui a débuté en 2001. Ces réacteurs pourraient entrer en service à l'horizon 2040-2050 environ. Ont été exclus de cette génération les réacteurs de technologie à eau pressurisée et à eau bouillante car ils ne permettent pas de valoriser l'uranium appauvri et le plutonium, voire de transmuter des actinides mineurs, ces services nécessitant des neutrons rapides. Les réacteurs à l'étude actuellement sont : les réacteurs à très haute température (VHTR), les réacteurs à sels fondus (MSR), les réacteurs à eau supercritique (SCWR), les réacteurs rapide à caloporteur gaz (GFR), les réacteurs rapides à caloporteur plomb (LFR) et les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (SFR).

En ce qui concerne le fonctionnement général d'une centrale, il reste le même que ce soit une centrale à gaz, charbon ou bien nucléaire. Seule la manière de produire la chaleur varie. La Figure 1 présente le fonctionnement général d'une centrale thermique (fossile ou nucléaire), dans le cas du cycle à eau-vapeur.

Un fluide caloporteur (généralement de l'eau ordinaire) en convection forcée (par une pompe) est chauffé à travers une source chaude (la chaleur est produite par combustion du matériau fossile ou bien par réaction de fission nucléaire) et est transformé en vapeur. La vapeur est entraînée dans une turbine couplée à un alternateur permettant la production d'électricité par rotation. Cette vapeur passe ensuite dans un circuit de refroidissement où elle est recondensée.

Dans le cas d'un réacteur nucléaire à eau sous pression on obtient un rendement de l'ordre de 33 %.

La différence principale entre une centrale thermique conventionnelle et une centrale nucléaire provient de la manière de produire la chaleur : par combustion de matériaux fossiles dans le cas d'une centrale thermique conventionnelle et par fission nucléaire dans le cas d'une centrale nucléaire.

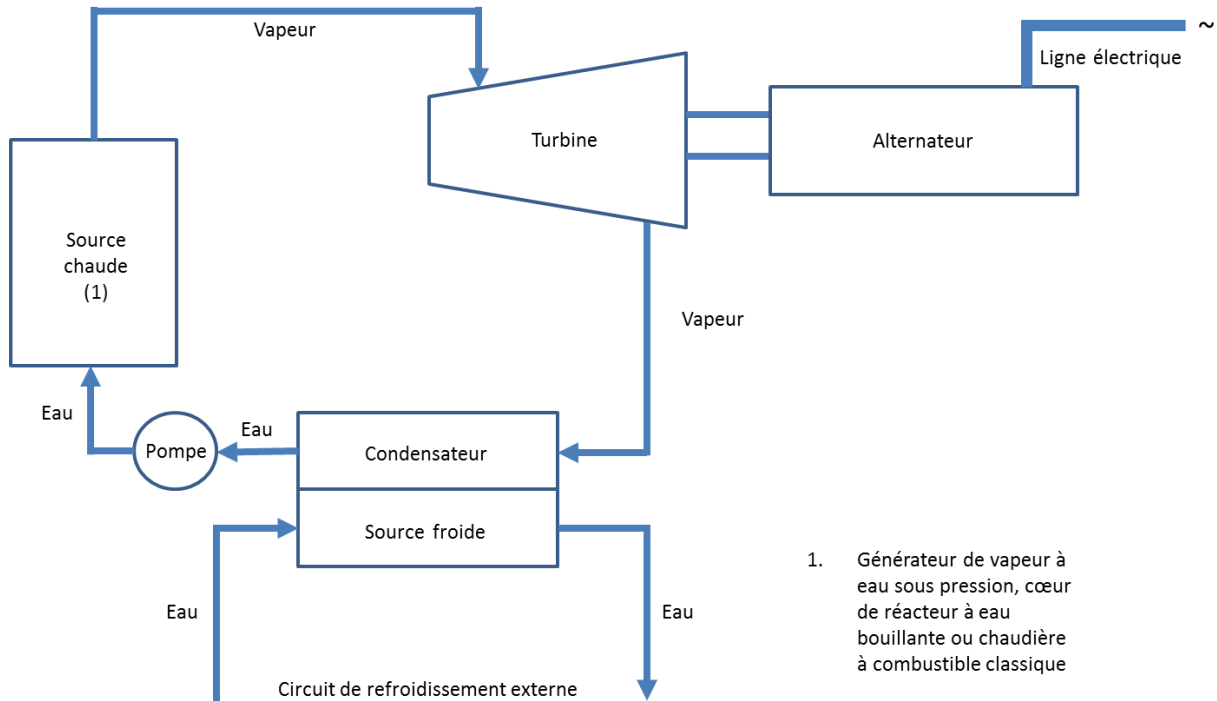


Figure 1 - Représentation schématique du fonctionnement d'une centrale thermique

Dans le cas des centrales nucléaires, la source chaude (i.e. la production de chaleur) est assurée par la réaction de fission nucléaire de l'uranium décrite par l'équation suivante :



Nous rappelons que dans le cas de l'uranium, seul l'isotope  ${}^{235}_{92}\text{U}$  est fissile.

Avec X et Y deux noyaux moyennement lourds et généralement radioactifs appelés produits de fission et  $k$ , le facteur de multiplication (le nombre moyen de neutrons émis par une fission qui engendre une nouvelle fission nucléaire) dans un milieu réactif donné est de l'ordre de 2,4. Le Tableau 1 présente un bilan énergétique de cette réaction.

Éléments	Énergie (MeV)
Fragments de fission	166,2
Photons gamma instantanés	8,0
Neutrons	4,8
Rayonnement bêta (électrons)	7
Antineutrinos accompagnant les bêta	9,6
Photons gamma après bêta	7,2

Tableau 1 - Bilan énergétique d'une fission nucléaire [4]



La valeur de  $k$  étant plus grande que 1, il se produit une réaction en chaîne dans le cœur. C'est à dire qu'une fission nucléaire engendre plus d'une fission nucléaire ultérieure.

L'énergie cinétique par neutron est d'environ 2 MeV soit environ une vitesse de 20 000 km.s<sup>-1</sup>, d'où l'appellation "neutrons rapides", comparée à 2 km.s<sup>-1</sup> pour un neutron thermique. La composition isotopique de l'atome d'uranium est donnée dans le Tableau 2 :

Isotope	Abondance (%)
$^{234}_{92}\text{U}$	0,005 6
$^{235}_{92}\text{U}$	0,720
$^{238}_{92}\text{U}$	99,274 5

Tableau 2 - Composition isotopique de l'uranium

L'uranium est majoritairement composé de  $^{238}_{92}\text{U}$ . Les sections efficaces, dans le domaine d'énergie dit "rapide", des réactions de fission de l'uranium 235 et d'absorption (n,γ) de l'uranium 238, sont du même ordre de grandeur avec une abondance isotopique très différente. Dans le domaine thermique (de quelques eV à quelques keV) la section efficace de fission de l'uranium 235 devient bien plus importante. Ce qui implique la nécessité, dans les réacteurs ayant relativement peu d'uranium enrichi, de ralentir les neutrons (i.e. les « thermaliser »). La thermalisation des neutrons se fait par chocs avec des atomes dans un matériau appelé modérateur, qui doit présenter la propriété de ne pas absorber les neutrons en plus d'être léger (en effet un matériau lourd n'absorberait qu'une faible partie de l'énergie cinétique des neutrons incidents lors du choc). Une fois « thermalisés », les neutrons émis par la réaction de fission peuvent participer à d'autres fissions.

Afin de favoriser les réactions de fission l'uranium peut être enrichi en isotope fissiles, en  $^{235}_{92}\text{U}$ .

L'eau, bien qu'étant un excellent modérateur, absorbe une partie des neutrons émis par la fission. L'enrichissement du combustible peut permettre de palier à ce problème. L'utilisation d'eau lourde D<sub>2</sub>O permet aussi de palier à ce problème, cependant elle est bien plus chère à produire que de l'eau ordinaire.

Dans le cas des réacteurs rapides, on cherche à obtenir des fissions avec le plutonium (239 principalement mais aussi 241) (le plutonium 239 est produit par capture neutronique de l'uranium 238) qui, lui, présente une section efficace bien plus importante que celle de l'uranium dans le domaine rapide. Il n'y a donc pas de modérateur dans les réacteurs rapides.

Pour mieux comprendre l'évolution des générations des réacteurs nucléaires, sont présentées ci-dessous des caractéristiques [5] de quelques-uns des principaux réacteurs actuellement existants dans le monde :

◇ Les réacteurs à eau pressurisée (REP)

Les premiers réacteurs à eau sont apparus après la Seconde Guerre Mondiale aux États-Unis, grâce à l'apparition de la technique d'enrichissement de l'uranium. Dans un premier temps ils ont été développés pour les sous-marins. Ces réacteurs permettent une autonomie de plusieurs

mois et une absence totale de gaz d'échappement qui les rendent moins repérables. Puis, ils ont été utilisés pour la production d'énergie civile.

Ces centrales nucléaires sont construites autour de trois circuits successifs, comme on peut le voir sur la Figure 2. Le circuit primaire (en rouge) constitue la chaufferie nucléaire avec le cœur combustible, le secondaire (en bleu) permet la création de vapeur par échange de chaleur avec le circuit primaire via les générateurs de vapeur et le tertiaire (en vert) assure le refroidissement du fluide secondaire.

Le fluide caloporteur dans le circuit primaire des REP est de l'eau à une pression d'environ 150 bar (155 bar pour les REP français) et à une température moyenne de l'ordre de 300 °C, afin de maximiser le rendement thermodynamique de la centrale (l'eau y est liquide car la température de saturation du fluide est d'environ 345 °C).

L'eau entre dans le cœur du réacteur à 280 °C, et en ressort à 320 °C environ après avoir été chauffée par le combustible. À la sortie du cœur, elle est divisée dans 3 ou 4 boucles (en fonction de la puissance du réacteur) allant chacune vers un générateur de vapeur. L'eau du circuit secondaire se transforme en vapeur dans les générateurs de vapeur et alimente l'alternateur permettant la production d'électricité. La vapeur d'eau est ensuite recondensée pour réalimenter les générateurs de vapeur.

Les circuits primaire (c'est d'ailleurs la seconde barrière de confinement) et secondaire sont donc fermés. À l'opposé, le circuit tertiaire est ouvert sur l'environnement. Il sert à refroidir le condenseur.

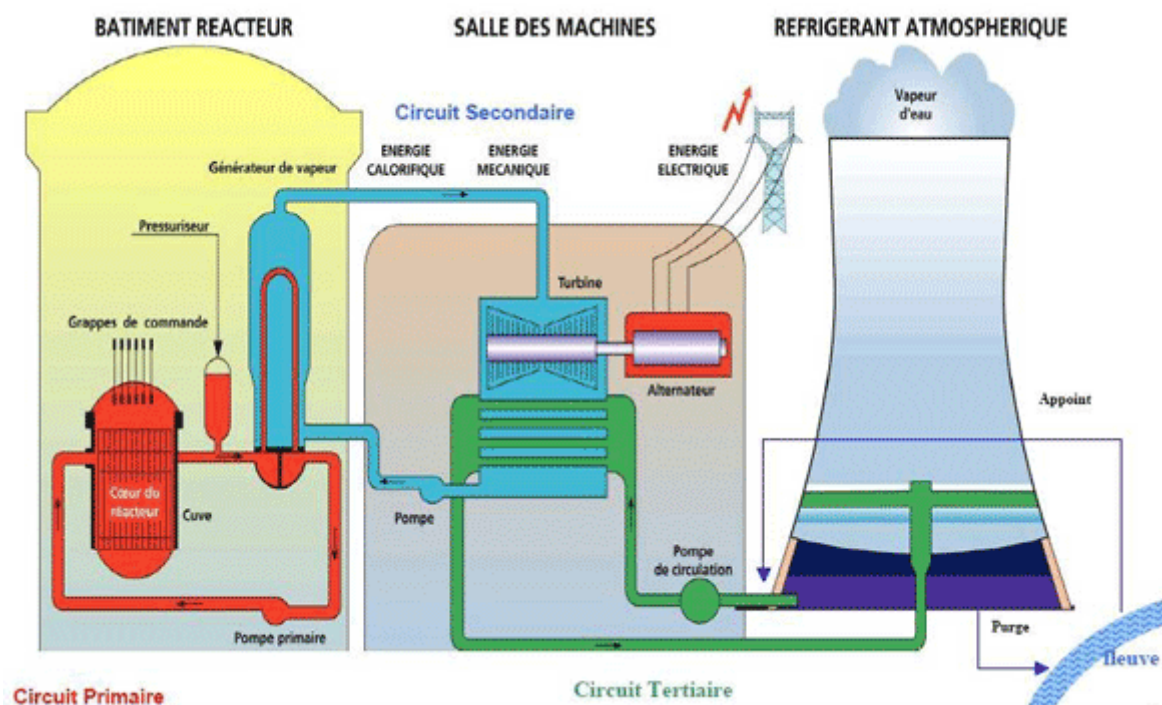


Figure 2 - Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée [6]

Le rendement thermodynamique est d'environ 33 %. Le reste est évacué sous forme de chaleur dans le circuit tertiaire : la température de l'eau de ce circuit augmente de 10 °C.

◇ Les réacteurs à eau bouillante (REB)

Le développement des réacteurs à eau bouillante a eu lieu parallèlement à celui des réacteurs à eau sous pression. En France, après étude, seuls les réacteurs à eau pressurisée furent finalement construits. Les deux filières coexistent dans d'autres pays comme les États Unis ou le Japon.

Il y a actuellement moitié moins de réacteurs à eau bouillante que de réacteurs à eau sous pression.

Par comparaison avec les réacteurs à eau sous pression, les réacteurs à eau bouillante n'ont que deux circuits (cf. Figure 3). En effet, dans le cas des réacteurs à eau bouillante, la transformation du fluide liquide en vapeur s'opère directement dans le circuit primaire, permettant ainsi de garder un rendement thermodynamique du même ordre de grandeur que celui d'un REP. Le coût est globalement identique car bien que la pression ne soit que de 70 bar, la cuve est plus grosse que dans le cas des REP. Un REB fournit une puissance volumique plus faible qu'un REP. De plus, comme les circuits primaire et secondaire sont fusionnés, la vapeur d'eau qui entraîne l'alternateur est contaminée par de l'azote 16, ce qui contamine l'alternateur.

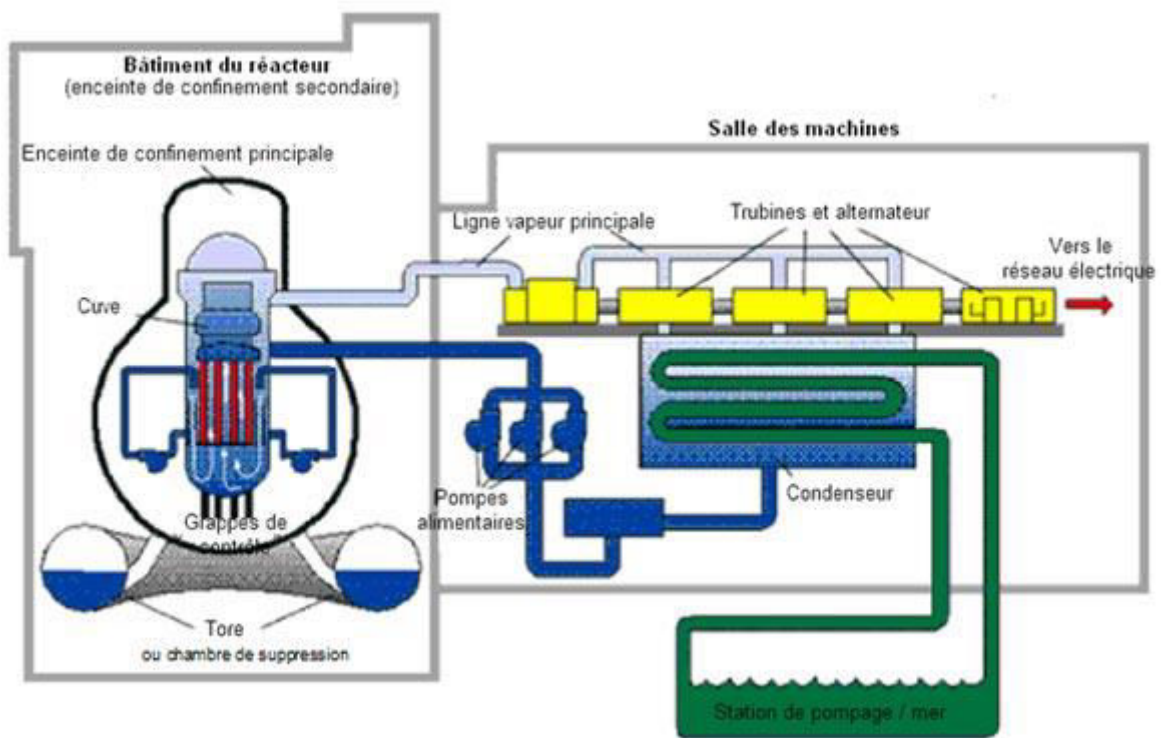


Figure 3 - Schéma de principe d'un réacteur à eau bouillante [7]

Pour des raisons de sûreté l'ébullition n'est pas totale. Or, pour fonctionner correctement les alternateurs nécessitent d'être alimentés par une vapeur sèche. Par conséquent, un séparateur est ajouté pour séparer les deux phases liquide et gazeuse de l'eau. Le reste du système est similaire aux REP.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des développements effectués pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires. Les principaux objectifs du forum « The Generation IV International Forum (GIF) » sont le développement de :

- ◊ Réacteurs plus sûrs par rapport à ceux de la génération actuelle,
- ◊ Réacteurs plus économes en ressources naturelles,
- ◊ Réacteurs plus économiques que ce soit du point de vue de la construction du fonctionnement que du coût du  $\text{kW}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- ◊ Réacteurs permettant de limiter les risques de prolifération.

La quatrième génération de réacteurs nucléaires est encore au stade de l'étude. Pour cela différents scénarii sont prospectés. Six concepts ont été choisis par le forum sur la GEN IV mettant en œuvre soit les neutrons rapides, soit les neutrons thermiques. Ces six concepts sont les suivants :

- ◊ Le **GFR**, Gas Fast Reactor, est un réacteur à haute température refroidi au gaz, généralement par de l'hélium, à neutrons rapides. Ce concept est très performant en termes d'utilisation des ressources naturelles et de minimisation des déchets radioactifs à vie longue.

- ◊ Le **LFR**, Lead Fast Reactor, est un réacteur refroidi au plomb ou alliage plomb plomb-bismuth, à neutrons rapides associé à un cycle fermé du combustible<sup>2</sup> permettant une utilisation optimale de l'uranium.

- ◊ Le **VHTR**, Very High Temperature Reactor, est un réacteur à très haute température à neutrons thermiques refroidi au gaz hélium. Il est initialement prévu pour fonctionner avec un cycle de combustible ouvert. Il doit permettre la production de dihydrogène en plus de l'électricité.

- ◊ Le **SCWR**, Supercritical Water Reactor, est un réacteur refroidi par de l'eau supercritique à neutrons thermiques dans une première étape et à neutrons rapides dans sa configuration aboutie. Ce modèle a été évalué comme ayant un potentiel élevé de compétitivité économique.

- ◊ Le **MSR**, Molten Salt Reactor, est un réacteur utilisant des sels fondus, à neutrons thermiques. Sa particularité réside dans le cœur liquide de sels qui sert également de caloporteur.

- ◊ Le **SFR**, Sodium Fast Reactor, est un réacteur au sodium liquide, à neutrons rapides permettant le recyclage des actinides et la régénération du plutonium.

Les réacteurs de quatrième génération de type réacteurs à neutrons rapides sont particulièrement intéressants car leur système devrait être surgénérateur, l'uranium 238 va être totalement converti en plutonium et donc il y a la possibilité de consommer tout le combustible ce qui n'est pas le cas dans les REP où seul l'uranium 235 est consommé (et pas le 238). La caractéristique principale d'un réacteur à neutrons rapides par rapport aux réacteurs nucléaires fonctionnant en régime thermique est l'absence de matériaux modérateurs. La fabrication de tels réacteurs nécessite donc d'éviter les éléments légers qui

---

<sup>2</sup> Cycle fermé du combustible : les combustibles usés sont traités de manière à récupérer les matières valorisables, l'uranium et le plutonium (environ 96 % des matières). Les déchets ultimes sont ensuite conditionnés en vue de leur entreposage définitif.

favorisent le ralentissement des neutrons. On peut alors envisager plusieurs types de combustible : oxyde, nitrures, carbures... En ce qui concerne le caloporteur, on peut imaginer par exemple l'hélium (élément léger mais peu dense) ou bien un métal fondu comme le plomb, le bismuth ou le sodium...

Dans le cadre de cette étude, le caloporteur est le sodium, comme dans les prototypes Phénix et SuperPhénix. Le choix du sodium s'explique par ses multiples avantages :

- ◇ Faible section efficace de diffusion et de capture des neutrons,
- ◇ Faible activation sous flux neutronique,
- ◇ Peu corrosif vis-à-vis des aciers (composant le circuit primaire),
- ◇ Plage de température de l'état liquide importante et adéquate, de 98 à 882 °C, ce qui permet d'éviter la pressurisation du circuit primaire.

La température du sodium en sortie du cœur est d'environ 550 °C et le rendement thermodynamique est meilleur que pour les réacteurs à eau, de l'ordre de 40 % par rapport à 33 %.

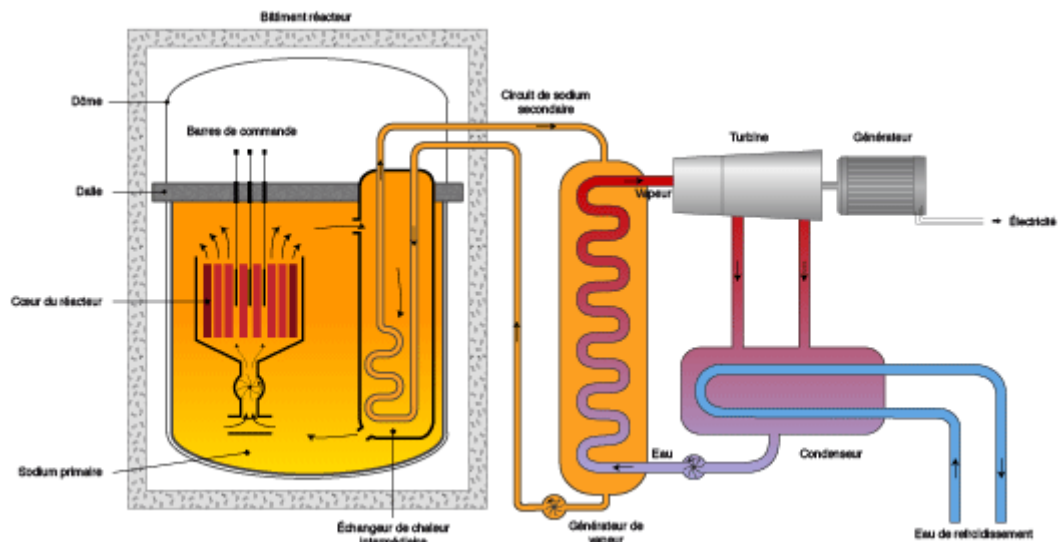


Figure 4 - Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides (Superphénix) [8]

Le réacteur à neutrons rapides Superphénix possède quatre circuits. Un circuit intermédiaire au sodium a été placé entre le circuit primaire traversant le cœur et le circuit eau-vapeur pour des raisons de sûreté. Si une fuite a lieu au niveau du générateur de vapeur, alors le sodium concerné ne serait pas radioactif. Le circuit intermédiaire est donc en sodium.

Les différences entre les prototypes (ex : Phénix, SuperPhénix) et les nouveaux réacteurs de quatrième génération, en cours de conception, se situent au niveau de l'amélioration de la sûreté (par exemple, mise en œuvre d'un cœur innovant, avec un comportement naturel plus favorable, réduction des conséquences d'une réaction sodium-eau...), de la prise en compte, à la conception, des conséquences d'un hypothétique accident grave, etc.

Une des étapes de la vie d'une centrale nucléaire concerne la manutention du combustible irradié qui doit être transféré du cœur du réacteur aux piscines d'entreposage. Après un cycle

de fonctionnement du réacteur, une partie des assemblages de combustible doit être déchargée :

- ◇ du fait de l'épuisement du combustible nucléaire nécessaire à la réaction de fission,
- ◇ du fait de la création d'élément absorbant diminuant la réactivité du combustible.

Le combustible nucléaire, une fois déchargé, est entreposé dans une piscine dite de « désactivation ». En effet, un assemblage de combustible après un cycle de fonctionnement crée de la chaleur résiduelle, c'est-à-dire qu'il continue de créer de la chaleur, même si il n'est plus en condition de divergence, du fait de sa radioactivité interne. Ces assemblages usés vont être gardés plusieurs mois/années en piscine en attendant que la décroissance radioactive s'opère provoquant une décroissance exponentielle de cette chaleur résiduelle. L'eau va permettre de garder l'intégrité de la gaine, qui forme la première barrière de confinement [9]<sup>3</sup> du matériel radioactif. L'eau de cette piscine va aussi servir de protection radiologique contre les rayonnements radioactifs émis par le combustible usé.

Le transfert du combustible usé du réacteur vers la piscine de désactivation s'effectue sous eau en déplaçant les assemblages à l'aide d'un pont. Dans le cas d'un réacteur rapide à caloporteur sodium, la première étape avant ce transfert consiste en un lavage des assemblages de combustible du sodium résiduel qu'ils contiennent. Il faut donc enlever les résidus de sodium des assemblages avant de pouvoir entreposer ces derniers en piscine, puisque le sodium et l'eau sont incompatibles. Pour cela, lorsqu'un assemblage est évacué de la cuve primaire, l'élimination du sodium résiduel est réalisée par une opération dite de « lavage ». Cette opération a lieu dans un puits de lavage dans lequel sont plongés les assemblages (Figure 5).

Elle est fondée sur une réaction directe du sodium avec l'eau (Réaction Sodium – Eau, RSE). La réaction Sodium – Eau se fait selon l'équation suivante :



Cette réaction est très exothermique, quasi instantanée, et produit un gaz, le dihydrogène, potentiellement inflammable ou explosif (selon sa teneur) qu'il faut gérer, et de la soude qui peut induire des problèmes de corrosion.

---

<sup>3</sup> Barrière de confinement : ensemble de dispositifs étanches placés entre une source de rayonnement et le milieu extérieur.





Figure 5 - Pied d'un assemblage irradié de SuperPhénix avant (g.), après lavage (d.) [10]

Pour garantir la sûreté du procédé (RSE), il est nécessaire :

- ◇ de maîtriser la réaction, en contrôlant sa vitesse,
- ◇ de maîtriser la production de dihydrogène, et de la gérer,
- ◇ de limiter les problèmes de corrosion dus à la présence de soude,
- ◇ de maîtriser les problèmes liés à la chaleur dégagée par la réaction.

Du fait de l'exothermicité de la réaction et afin de garantir la sûreté du procédé, le temps nécessaire pour le lavage des assemblages de combustible est important (de l'ordre de 8 h).

Dans le cadre des réacteurs de la Génération IV, afin d'améliorer la disponibilité du réacteur, il faut minimiser le temps affecté à cette étape du processus global de manutention du combustible.

De ce fait, des méthodes innovantes sont recherchées, d'une part pour assurer un meilleur contrôle de la réaction et, d'autre part, pour pouvoir augmenter les cadences de lavages d'assemblages irradiés, cadences qui impactent directement la disponibilité du réacteur. En particulier, les méthodes explorées dans cette recherche consistent en l'utilisation de solutions aqueuses contenant des sels au lieu d'eau pure lors de la réaction sodium – eau.

Nous allons tout d'abord faire un point sur les technologies existantes, et voir comment accéder à un ralentissement de la cinétique de la réaction sodium-eau par l'utilisation de solutions aqueuses. Comment les sels peuvent-ils agir sur la cinétique ? Puis, nous décrirons le dispositif expérimental ainsi que sa mise en œuvre. Nous observerons également les réactions possibles des solutés seuls avec le sodium. Ensuite, nous procéderons à l'interprétation des résultats des essais et nous finirons par une ébauche de modélisation de cette réaction entre le sodium et l'eau en présence de solutés.

# Chapitre 2

## Analyse bibliographique

La bibliographie sur le sujet est restreinte car il a peu été étudié que ce soit d'un point de vue expérimental ou bien théorique.

### 2.1. Chimie du sodium (Na)

Le sodium est un très bon fluide caloporteur grâce à ses propriétés physiques et chimiques, détaillées ci-dessous.

#### 2.1.1. Propriétés du sodium

##### 2.1.1.1. Propriétés physiques

Le point de fusion du sodium pur est de  $97,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique. La chaleur latente de fusion associée est de  $2,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le point d'ébullition sous pression atmosphérique est de  $883\text{ }^{\circ}\text{C}$  et la chaleur latente de vaporisation est de  $98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 6 la plage dans laquelle le sodium est liquide est très vaste :  $785\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Comparativement la plage où l'eau est liquide n'est que de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  à la même pression, cf. Figure 6. Ces propriétés permettent de ne pas avoir à pressuriser les circuits en sodium, mais par contre il faut les préchauffer. En effet, la température doit toujours être d'au moins  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour que le sodium soit sous forme liquide. De plus, si un circuit était endommagé dans le circuit primaire, on observerait une fuite avec l'eau comme fluide caloporteur, alors que le sodium est solide à température ambiante, donc il se solidifie et empêche la formation de fuites.

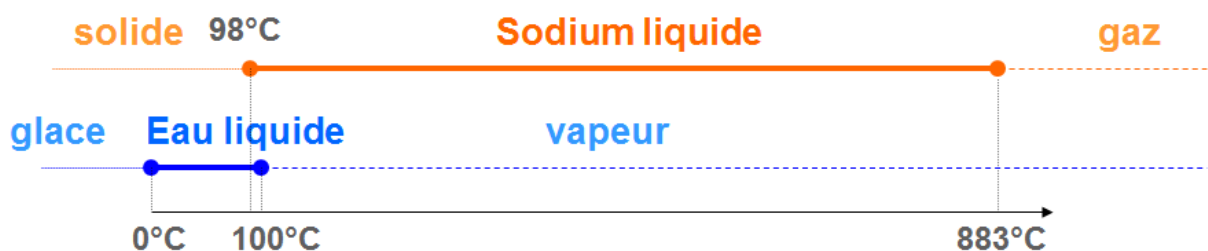


Figure 6 - Comparaison des phases du sodium et de l'eau en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) à pression atmosphérique

La masse volumique du sodium décroît quand la température augmente. Il faut donc prendre garde à l'expansion volumique du sodium lorsque l'on chauffe les circuits de refroidissement.



La pression de vapeur saturante dépend elle aussi de la température. En dessous de 300 °C, le sodium n'est pas très volatil, ce qui n'est pas le cas au-dessus, où l'on observe la condensation d'aérosols sur les structures les plus froides.

Le sodium est un métal. Sous sa forme de chlorure NaCl, il crée des liaisons ioniques. C'est un excellent conducteur thermique, 150 fois meilleur que l'eau. La conductivité thermique du sodium liquide [11] est de  $80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , celle de l'eau est de  $0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et pour comparaison, elle est de  $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le cuivre. La température du sodium tend à s'homogénéiser rapidement par convection naturelle.

#### 2.1.1.2. Propriétés chimiques

Le sodium est un métal de couleur argentée, comme on peut le voir sur la Figure 7. À température ambiante, il est assez mou et il est liquide au-dessus de 98 °C.



Figure 7 - Photo de sodium solide en l'absence d'air [12]

À l'état naturel, le sodium est majoritairement sous forme de chlorure : NaCl. Le sodium est un élément chimique très répandu, c'est le septième élément le plus abondant de la croûte terrestre.

Le sodium est un métal alcalin, il possède une très grande réactivité chimique liée à la présence d'un unique électron sur sa couche externe. Le sodium a tendance à perdre cet électron assez facilement, il a un très fort pouvoir réducteur.

Le sodium solide réagit à l'air libre, il ternit puis devient blanc. En fait le sodium réagit avec l'humidité de l'air pour former de l'hydroxyde de sodium, et cet hydroxyde de sodium se carbonate en présence du dioxyde de carbone de l'air pour former du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) de couleur blanche et de l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ). Si l'air est sec, il se forme du  $\text{Na}_2\text{O}$ .



Figure 8 - Photo d'un feu de sodium

Le sodium liquide, qui a préalablement été chauffé, s'enflamme en présence d'air. Les flammes sont courtes, de couleur jaune et les fumées sont blanches opaques (cf. Figure 8). La température des feux de sodium est de l'ordre de 1 350 °C au cœur de la flamme. Il y a formation de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}_2$  au cours de la combustion.

Le sodium réagit également très violemment avec l'eau.

### 2.1.2. La réaction du sodium avec l'eau

Le sodium réagit avec l'eau (RSE) par la réaction (1) et se transforme en hydroxyde de sodium (soude) et en dihydrogène.



Cette réaction est très exothermique : - 184 kJ·mol<sup>-1</sup> de sodium (en considérant également l'énergie de dissolution de la soude dans l'eau). En plus de la chaleur fournie, cette réaction présente un risque d'explosion à cause du dégagement de dihydrogène gazeux. En effet, d'après le diagramme d'explosivité du dihydrogène, Figure 9, la limite inférieure d'explosivité (LIE) dihydrogène-dioxygène est de 4 % dans l'air sec.

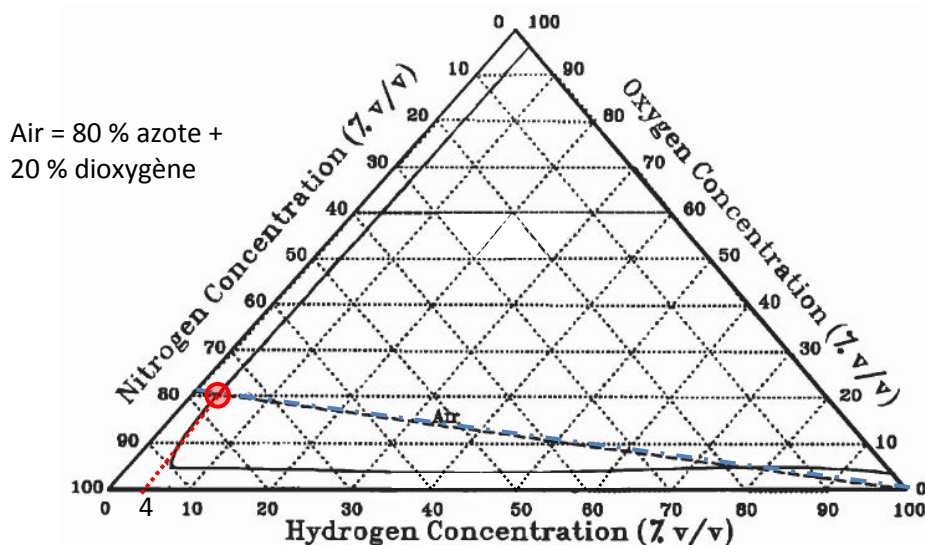


Figure 9 - Diagramme d'explosivité du dihydrogène à température ambiante

La réaction entre le sodium et l'eau est utilisée en « réaction modérée » de différentes manières :

- ◊ En limitant l'apport en réactif, et en contrôlant l'exothermie de la réaction : l'eau est utilisée sous forme de vapeur, ou en utilisant un goutte à goutte.
- ◊ Le sodium réagit avec un brouillard composé d'une dilution de vapeur d'eau dans un gaz rare. Cette dernière méthode permet de diluer le dihydrogène formé dans le gaz vecteur (gaz homogène humide ou eau dispersée dans un gaz) et ainsi s'affranchir de la LIE et aussi de modérer l'apport de réactif.

La réaction entre le sodium et l'eau est équimolaire. Un mélange stœchiométrique contient des fractions molaires de 0,5 en sodium et 0,5 en eau.

La chaleur standard dégagée  $Q$  peut être calculée connaissant les enthalpies standard de formation :  $\Delta H_f$  ( $H_2O$ , liquide) = - 68,281 kcal·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_f$  (NaOH, solide) = - 101,899 kcal·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_f$  (Na) =  $\Delta_f$  ( $H_2$ ) = 0 kcal·mol<sup>-1</sup>. La chaleur standard dégagée par la réaction est donc de  $Q = - 33,618$  kcal·mol<sup>-1</sup>, ce qui équivaut à - 140,6577 kJ·mol<sup>-1</sup>. La soude produite par la réaction se dissout dans l'excès d'eau de la solution. Il faut donc ajouter à la chaleur dégagée la chaleur de dissolution de la soude qui est de - 46 kJ·mol<sup>-1</sup>.

On peut estimer la température maximum des produits de la réaction en supposant que celle-ci est stœchiométrique. La chaleur de la réaction absorbée par les produits de réaction est calculée avec l'équation (2).

$$Q = \sum v \overline{C_p} \Delta T \quad (4)$$

$$Q = \frac{1}{2} \overline{C_{p(H_2)}} \cdot (T_f - T_i) + \overline{C_{p(NaOH)}} \cdot (T_f - T_i) \quad (5)$$

Connaissant la température initiale  $T_i = 298 \text{ K}$ , la chaleur dégagée par la réaction (chaleur standard + celle de la dissolution de la soude), et les capacités calorifiques en fonction de la température, on peut calculer la température finale attendue  $T_f$  (3). Pour une température moyenne de 1000 K, les capacités calorifiques du dihydrogène et de la soude sont respectivement égales à  $30,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $83,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . La température  $T_f$  est ainsi estimée à 1700 K. Des simplifications ont été faites, comme la non prise en considération de la vaporisation des réactifs, mais la température reste très élevée.

Lors de la réaction entre le sodium et l'eau, on peut observer un pic de pression en plus de la montée en température. L'origine du pic de pression est expliquée ci-après.

### 2.1.3. Explication du pic de pression

R.N. Newman et al. [13, 14] ont réalisé des expériences afin d'étudier les interactions entre le sodium et l'eau. Les expérimentations ont consisté à immerger un échantillon de sodium de forme cubique dans de l'eau froide contenue dans un sac en plastique à l'air libre. L'échantillon de sodium a été immergé à 35 cm sous la surface de l'eau, et était contenu dans une cage grillagée, attachée à une charge pour éviter au sodium de flotter à la surface de l'eau, ce dernier étant plus léger que l'eau. Une fois la cage immergée, l'eau est entrée dans la cage par les trous des mailles et a atteint l'échantillon de sodium, permettant le début de la réaction. Deux thermocouples de types Cr-Al et Cr-Ni étaient enfoncés dans le morceau de sodium. Un manomètre était fixé sur le sac, à 5 cm de la cage, une caméra-vidéo haute fréquence a été utilisée. Un microphone a été fixé à 40 cm du sac d'eau et a mesuré les variations de pression. Pour ces expérimentations, les échantillons de sodium avaient une masse comprise entre 2 et 20 g.

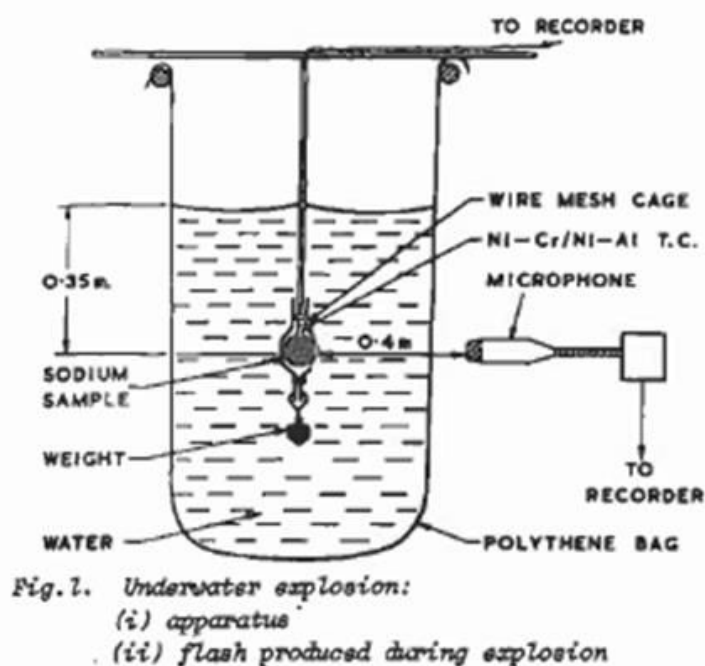


Figure 10 - Schéma du dispositif expérimental de R. N. Newman et al [13]

R. N. Newman et al. ont obtenu les résultats suivants. Les thermocouples insérés dans le sodium ont indiqué une augmentation initiale de la température de 600 °C en moyenne puis une diminution d'environ 300 °C. Puis a eu lieu une intense réaction et la température a augmenté brusquement jusqu'à 900 °C.

Les auteurs ont essayé de comprendre ces résultats en utilisant des films à haute vitesse de prise de vue. Le délai observé avant l'explosion a été d'environ 4 s pour des échantillons de sodium de plus de 4 g et peut monter jusqu'à 20 s pour des échantillons de masse plus faible. Ils ont observé qu'une enveloppe de gaz se formait immédiatement autour de l'échantillon de sodium, juste après le contact entre l'eau et le sodium. Cette enveloppe de gaz devrait contenir une proportion significative de dihydrogène. Ils ont également observé une couche d'hydroxyde de sodium entourant le sodium. Les auteurs suggèrent que les deux couches, l'enveloppe de gaz et la couche de soude contribuent à réduire le contact entre les réactifs. Le contact n'est alors plus possible que par diffusion moléculaire. Ainsi, la vitesse de réaction ralentit. En se diluant dans la solution, la couche de dihydrogène s'amincit et les réactifs entrent à nouveau en contact direct. Alors, la vitesse de la réaction augmente rapidement et un intense flux de chaleur est transmis à l'eau liquide, ce qui provoque une explosion thermique due à la vaporisation brusque de l'eau liquide.

Il est possible d'établir un modèle numérique de la RSE pour évaluer l'augmentation de température et de pression du système. C'est ce que fait le code PRÉDIRE que nous allons maintenant présenter.

#### **2.1.4. Code PRÉDIRE**

La modélisation thermodynamique d'une réaction considérée dans le code PRÉDIRE [15, 16] (PREssion Dynamique maximum Issue d'une Réaction avec l'Eau dans une enceinte en atmosphère inerte) permet d'estimer l'amplitude du maximum de pression (pic de pression) d'un système adiabatique et isochore composé d'eau sous une atmosphère inerte d'azote. Dans le cas de la RSE, l'échantillon de sodium est introduit à la surface de l'eau. L'eau est en large excès. La réaction produit du dihydrogène et de la chaleur, cette dernière est utilisée pour vaporiser une partie de l'eau mais en aucune façon elle n'est utilisée pour chauffer la phase liquide ou la phase gazeuse. Dans ce contexte, le sodium réagit avec l'eau dans une sorte de « bulle » adiabatique. Pendant la réaction, l'azote est supposé être compressé adiabatiquement par le dégagement de la bulle de dihydrogène et la vapeur d'eau.

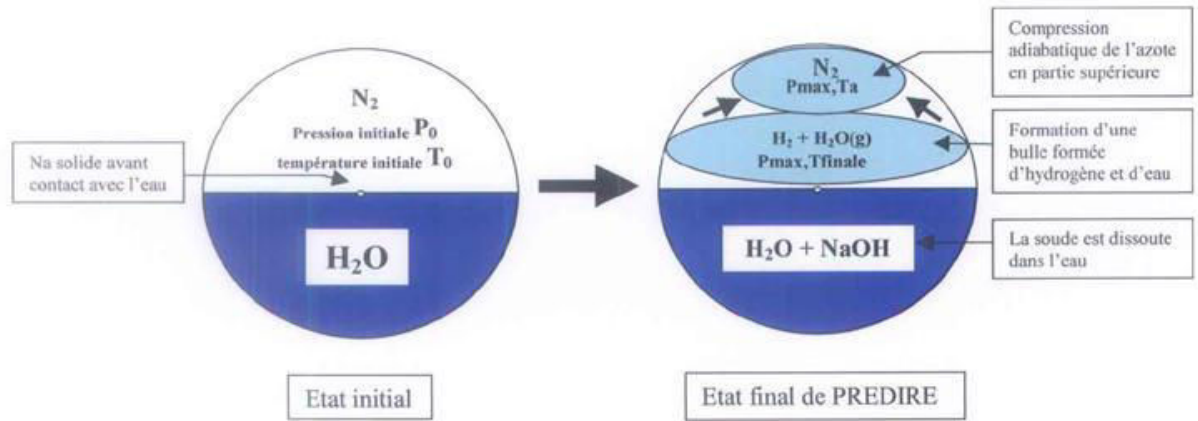


Figure 11 - Schéma du modèle

Le modèle est fondé sur l'équilibre énergétique du système, avec les hypothèses suivantes :

- ◇ L'eau vaporisée atteint sa température de saturation,
- ◇ Le dihydrogène issu de la réaction, intimement mélangé avec la vapeur d'eau dans les « bulles » de produits, atteint la température de l'eau évaporée,
- ◇ L'azote est comprimé adiabatiquement.

L'énergie produite par la réaction entre le sodium et l'eau ainsi que par la dissolution de la soude peut s'écrire :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \frac{\overline{\Delta H_{\text{réaction}}} \cdot m_{\text{Na}}}{M_{\text{Na}}} \quad (6)$$

Avec  $\Delta H_{\text{réaction}}$  l'énergie totale dégagée pour une masse  $m_{\text{Na}}$ ,  $\overline{\Delta H_{\text{réaction}}}$  l'énergie produite par une mole de sodium,  $m_{\text{Na}}$  la masse de réactif de sodium et  $M_{\text{Na}}$  la masse molaire du sodium.

Le travail des forces de pression utilisé pour comprimer le gaz, considéré comme parfait, est égal à :

$$W_{\text{compression}} = \int_{V_i}^{V_c} -P dV$$

Car la détente est adiabatique,  $PV^\gamma = \text{cte}$  (7)

$$W_{\text{compression}} = \frac{P_0 V_i^\gamma}{\gamma - 1} (V_i^{1-\gamma} - V_c^{1-\gamma})$$

où  $\gamma$  est le rapport des chaleurs spécifiques,  $P_0$  est la pression initiale et  $V_i$  et  $V_c$  respectivement les volumes d'azote initiaux et finaux (de la cuve).

$V_c$  se calcule de la manière suivante :

$$V_c = V_i - V_b \quad (8)$$

avec  $V_b$  le volume final des bulles de vapeur d'eau et de dihydrogène.

La part d'énergie absorbée par le dihydrogène pour atteindre la température de saturation de la vapeur d'eau est égale à :

$$E_{H_2} = n_{H_2} \cdot C_{v_{H_2}} \cdot (T_f - T_0) \quad (9)$$

Avec  $T_0$  la température initiale,  $T_f$  la température finale des bulles,  $n_{H_2}$  la quantité de dihydrogène et  $C_{v_{H_2}}$  la chaleur spécifique du dihydrogène (à volume constant).

La pression de dihydrogène, considérant que le gaz est parfait, est

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} R T_f}{V_i - V_c} \quad (10)$$

Le dihydrogène peut être considéré comme un gaz parfait car on se trouve à basse pression. La part d'énergie  $E_{vaporisation}$  absorbée et la vaporisation d'une partie de l'eau est calculée en considérant l'état saturé à la température  $T_f$  en utilisant les tables de paramètres physiques eau/vapeur dans les plages de température 0 – 800 °C et de pression 0 – 1 000 bar.

$$E_{vaporisation} = m_v (U_v - U_0) \quad (11)$$

$$m_v = \frac{V_i - V_c}{v_{vs}} \quad (12)$$

avec  $U_0$  l'énergie interne de l'eau et où  $v_{vs}$  est le volume spécifique de la vapeur saturée.

Finalement, la pression totale et l'énergie absorbée par les bulles sont :

$$E_{bulles} = E_{vaporisation} + E_{H_2} \quad \text{et} \quad P_{bulles} = P_{vaporisation} + P_{H_2} \quad (13)$$

où  $P_{bulles} = P_f$  et  $P_{vaporisation}$  est la pression de saturation à la température  $T_f$ .

Le nombre de moles d'eau vaporisées  $n_{H_2O}$  est ajusté par des essais pour équilibrer l'équation. On peut alors déduire la pression finale (cf. Figure 12), c'est-à-dire la hauteur du pic de pression du système.

réacteur	réaction : $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(l)} + 0.5\text{H}_2\text{(g)}$	constantes
Volume total cuve : 0.0035 m <sup>3</sup> Volume eau : 0.0007 m <sup>3</sup> Volume libre : 0.0028 m <sup>3</sup> Température initiale : 298 K Pression initiale : 0.1 MPa	Nombre de moles de H <sub>2</sub> produit pour une mole de Na : 0.5 Masse molaire Na : 22.991 g/Mol enthalpie réaction : 184.7 kJ/Mol Masse molaire H <sub>2</sub> : 2.013 g/Mol C <sub>v</sub> H <sub>2</sub> : 10.4 J/g/K	gamma : 1.4  R : 8.3144 J/Mol/K

Le calcul a été effectué en considérant que l'eau liquide n'a pas absorbé d'énergie

#### ↑ Pression Maximum pour une masse de 2 g

Masse Réactif (g)	Pression Maximum (bar)	Température Bulle (K)	Température gaz inertage (K)	Masse d'eau vaporisée (Kg)
2	6.498	430.29	508.68	0.0063

Figure 12 - Exemple de résultat du code PRÉDIRE

## 2.2. Les procédés de lavage existants pour les assemblages

Nous allons décrire dans ce paragraphe les procédés de lavage des assemblages existants. Comme nous l'avons vu précédemment dans l'introduction, le lavage des assemblages de combustible est une étape nécessaire avant l'entreposage de ces derniers en piscine pour leur désactivation. En déchargeant les assemblages de combustible du cœur, ces derniers sont d'abord refroidis et égouttés avant d'être lavés. Actuellement, deux types de procédés sont utilisés pour le lavage des assemblages : le procédé à la vapeur d'eau et celui par immersion dans l'eau.

### 2.2.1. Procédé à la vapeur d'eau

Le procédé en vapeur d'eau est un procédé de lavage consistant à apporter le réactif (ici la vapeur d'eau) en petites quantités sur les assemblages de combustible afin de contrôler la vitesse de la réaction ainsi que son exothermicité. Il existe différentes manières d'apporter le réactif :

- ◇ Par vaporisation d'eau sous vide,
- ◇ Par goutte à goutte,
- ◇ Par l'utilisation d'un brouillard, le brouillard étant ici constitué de vapeur d'eau dans un gaz rare.



Les procédés à la vapeur d'eau permettent de laver les films de sodium mesurant quelques micromètres<sup>4</sup>, qui sont restés à la surface des assemblages après leur égouttage. Ces procédés sont très performants pour le type de géométrie dit « films de sodium ». Cependant, lors de l'égouttage des assemblages, il peut y avoir des éléments tels que les parties déprimogènes<sup>5</sup> qui peuvent créer des zones dans lesquelles le sodium peut s'accumuler. Pour le lavage des assemblages présentant ce phénomène, un autre type de procédé est plus efficace : l'immersion dans l'eau.

### **2.2.2. Immersion dans l'eau**

L'immersion<sup>6</sup> des assemblages dans un puits de lavage est une méthode assez lente. En effet, afin de contrôler la production de dihydrogène et de chaleur par la RSE, les assemblages sont immergés très lentement dans le puits de lavage. La vitesse d'immersion est de l'ordre de 2 cm par minute. Cela représente un temps moyen d'immersion de 8 heures pour un assemblage de combustible.

L'immersion lente permet d'évacuer le dihydrogène au fur et à mesure et ainsi ne pas dépasser la LIE (Limite Inférieure d'Explosivité). Cela permet également de contrôler la vitesse de la réaction sodium-eau.

## **2.3. Expériences préliminaires de réaction sodium-solution aqueuse**

Afin de ralentir la cinétique de la RSE, on peut proposer d'ajouter un des produits de la réaction au milieu réactionnel de départ. Bien qu'il n'existe pas d'équivalent pour les cinétiques réactionnelles, cette idée s'apparente au principe de Le Châtelier sur le déplacement d'équilibres de réactions chimiques.

On pense alors en premier lieu à ajouter de la soude à l'eau du bain de lavage. Actuellement un procédé de « substitution » à la réaction avec l'eau pure, pour le traitement du sodium, consiste d'ailleurs en l'utilisation d'une solution de soude. Ce procédé, dit NOAH [17-19], a été utilisé pour la destruction massive du sodium du circuit primaire du réacteur Rapsodie, en cours d'utilisation pour Superphénix et envisagé pour Phénix. L'utilisation de soude présente un optimum d'efficacité selon la concentration utilisée (une concentration de l'ordre de 10 M est utilisée pour atteindre un maximum d'efficacité). La soude permet, en outre, un meilleur contrôle de la réaction grâce à une relative diminution de la cinétique de réaction mais elle amplifie les problèmes de corrosion observés lors de la réaction entre le sodium et l'eau dans les puits de lavage. De plus, à partir de 500 °C, la soude peut produire une corrosion

---

<sup>4</sup> Pour des assemblages fertiles les films de Na sont plus épais, de l'ordre de 25 µm tandis que pour les assemblages fissiles, l'épaisseur moyenne des films de Na est de 15 µm.

<sup>5</sup> Se dit d'un dispositif qui crée une dépression.

<sup>6</sup> En réalité, les assemblages sont placés dans un puits de lavage qui est rempli par l'eau au fur et à mesure. On peut ainsi contrôler la quantité d'eau mise en jeu.

fissurante conduisant à la perte de l'intégrité de la gaine, et alors à un possible relargage de produits contaminants.

Dans le but de limiter les risques de corrosion présentés ci-dessus et d'augmenter de façon significative la vitesse d'immersion des assemblages dans le puits, une solution alternative à la soude est recherchée.

### **2.3.1. Essais issus de la bibliographie**

Dans la littérature, une solution de  $\text{MgSO}_4$  a été également utilisée pour détruire du sodium [20]. Ce sel ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) est appelée sel d'Epsom. Le sodium se dissout rapidement dans une solution concentrée en sel à température ambiante. La réaction est peu exothermique et peut être réalisée dans un bécher à l'air libre avec une agitation rapide, elle produit des sels mixtes de magnésium et de sodium :  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  qui sont moyennement alcalins (solution moins basique), et donc non-corrosifs et non dangereux contrairement à la soude. La solution optimale pour dissoudre 1 g de sodium est une solution de sel d'Epsom de concentration 2 M. Pour une solution sursaturée, supérieure à 2,7 M, la dissolution du sodium est incomplète, le sodium peut alors être exposé à l'air et ainsi s'enflammer. La dissolution du sodium est modérée dans la gamme de concentration 1,4 à 2,4 M, tant que le ratio entre le sel d'Epsom et le sodium est supérieur ou égal à 25. Une augmentation de la température de la solution lors de la réaction avec le sodium a lieu avec un maximum atteint au bout de 10 secondes environ quelle que soit la quantité de sodium mise en jeu, montrant une dissolution rapide dans tous les cas. Les auteurs font remarquer qu'à faible concentration de sel d'Epsom, la réaction est violente.

Lakshmanan et al. ont effectué une comparaison du comportement d'une solution de sel d'Epsom avec celui d'une solution de soude. Les essais avaient des concentrations comprises entre 8 et 14 M en soude. Ils ont constaté que la vitesse de dissolution du sodium dans la soude diminue fortement avec la diminution de la teneur en eau. Ils ont également remarqué que le temps mis par la solution pour monter à son maximum de température dépend de la quantité en eau, entre 8 et 80 secondes. Ce temps augmente énormément avec la diminution de la quantité d'eau, donc la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation de la teneur en soude.

Lors de leur étude, Lakshmanan et al. ont également étudié d'autres sels. Ils ont observé que les sels insolubles dans l'eau tel que le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ne sont pas utilisables à cause de l'ignition du sodium accompagné de la formation d'aérosols. Par contre, pour les sels solubles dans l'eau, des résultats probants ont été trouvés pour la destruction du sodium avec par exemple une solution aqueuse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Il résulte de cet essai la formation d'un précipité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ainsi que de l'ammoniac gazeux. Ce sel n'est pas intéressant car l'ammoniac est connu pour réagir violemment avec le sodium.

Ils ont aussi testé d'autres sels, leurs résultats seront analysés en comparaison de nos résultats dans le chapitre 4.

### 2.3.2. Essais effectués antérieurement au CEA

Les essais qui ont été effectués précédemment au DTN/STPA de Cadarache [18, 21] ont permis la mise en contact de 1 à 2 g de sodium dans 1 L de solution à différentes concentrations en soude et pour différents sels.

Les solutions salines qui avaient été choisies sont : NaCl, NaI,  $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Le choix de ces sels s'est fait selon des critères techniques, en particulier une solubilité importante pour éviter les risques de bouchage, et également des critères de disponibilité et de coût. On peut calculer la concentration maximale en soude qu'il est possible d'avoir sans risquer de faire précipiter le sel. On peut alors se placer à une concentration assez éloignée de la saturation.

On a vu plus haut que la soude permettait un ralentissement de la cinétique de la réaction entre le sodium et l'eau. Mais les risques de corrosion sont élevés et le traitement des effluents nécessite une neutralisation de la solution très basique.

Le chlorure de sodium est soluble dans l'eau à pH neutre, sa solubilité est de 6 M. Les ions chlorures sont corrosifs.

Le phosphate de sodium (tri-sodique dodéca-hydraté) possède des propriétés détergentes et est relativement peu soluble dans l'eau (solubilité de 0,4 M). La solution initiale est basique (pH de l'ordre de 12) et n'est pas agressive pour les matériaux. Cependant, les sels phosphatés présentent des problèmes environnementaux. Le procédé de traitement de ces effluents est donc poussé et coûteux. Toutefois, les solutions salines peuvent être recyclées. Le procédé serait à définir.

Les essais ont été réalisés dans une cellule du CEA Cadarache : la cellule VAUTOUR, dédiée à des études d'hydrolyse de sodium, à température ambiante. Le sodium est introduit dans la solution par immersion dans une solution balayée en argon. La température de la solution est mesurée par un thermocouple mais la solution n'est pas agitée. Les solutions utilisées ont des concentrations comprises entre 2,5 et 10 M sauf pour les phosphates car ils sont peu solubles, la concentration choisie est alors comprise entre 0,2 et 0,4 M.

En ce qui concerne les essais réalisés avec des solutions de soude, les concentrations utilisées étaient comprises entre 5,6 et 20 M. Dans ce domaine, tout en restant faible, le maximum de vitesse a été observé pour une concentration de 8 M en soude, avec des vitesses plus faibles sur les domaines 5,6 à 8 M et 8 à 20 M (courbe « en cloche »).

Lors des essais effectués par KAERI, en Corée du Sud [22], on retrouve ce même type de courbe « en cloche », la valeur maximale de la vitesse moyenne de réaction est plutôt obtenue pour une concentration de l'ordre de 14 M (40 % massique).

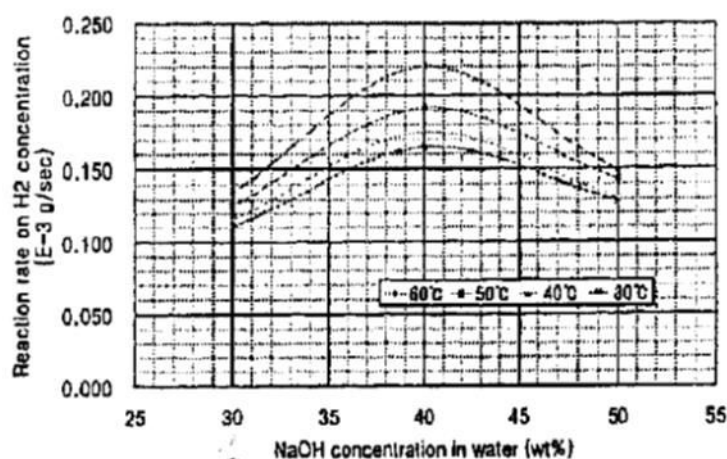


Figure 13 – variation de la vitesse moyenne de réaction en fonction de la concentration en soude (KAERI) [22]

La différence avec les essais effectués au CEA de Cadarache pourrait s'expliquer par la possibilité d'une non-homogénéisation des solutions de ces derniers essais, conduisant à une surconcentration locale de soude à proximité du sodium.

Il est difficile de mettre en évidence une relation claire entre la concentration en soude et la durée de solubilisation du sodium à partir des premiers essais réalisés à Cadarache, à cause notamment de la fragmentation du sodium au cours de la réaction, malgré une reproductibilité des durées et du comportement lors de la réaction, pour des concentrations données. Néanmoins, il est clair que la présence de soude modère la réaction entre le sodium et l'eau. Lorsque l'on n'observe pas de fragmentation, la vitesse constatée de disparition du sodium est de l'ordre  $0,02$  à  $0,07 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \text{ Na}$ .

Les essais ont montré que les nitrates étaient incompatibles avec le sodium et que l'on observe une réaction modérée avec les ions phosphate, chlorure et iodure. Les « meilleurs » résultats sont obtenus avec les phosphates. La réaction paraît plus lente et moins intense.

Avec le chlorure de sodium, la réaction est plus intense mais le sodium s'est fragmenté dans la solution ; la fragmentation conduit à une surface réactive avec l'eau plus importante et donc à une réaction plus rapide.

Pour l'iodure de sodium, la réactivité de la réaction avec le sodium est globalement modérée sauf à concentration plus importante  $7,2 \text{ M}$ .

En ce qui concerne les phosphates, il n'a pas été observé de fragmentation du sodium et la réaction apparaît modérée et non violente.

Afin de mieux comprendre pourquoi certains sels permettent une diminution de la cinétique de la réaction entre le sodium et l'eau, nous nous sommes intéressés à la modélisation de ces solutions aqueuses.

## 2.4. Modélisation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses

Beaucoup de sels sont solubles dans l'eau. Cela est dû à sa constante diélectrique,  $\epsilon$ , élevée à cause de la nature dipolaire de la molécule d'eau et à ses caractéristiques, en particulier les longueurs de ses liaisons O–H qui permettent une structure tétraédrique. En effet, l'angle H–O–H de la molécule d'eau est de 104,5 ° ce qui crée un moment dipolaire. Ce dernier favorise la formation de liaisons hydrogène.

Quand un électrolyte est dissous dans l'eau, la structure de la molécule d'eau est modifiée. Ces dernières créent des interactions avec les ions. On peut retrouver jusqu'à, par exemple, huit molécules d'eau entourant un ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Les électrolytes recherchés sont nécessairement totalement solubles dans l'eau pour permettre une application future plus aisée. Une fois en solution, ils se dissocient totalement et se présentent sous forme d'anions et de cations solvatés. Ces électrolytes appartiennent à la famille des électrolytes forts.

### 2.4.1. Force ionique

La force ionique d'une solution est définie par la quantité d'électrolyte dissous en solution exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ou en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  de solvant.

Elle s'écrit :

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (14)$$

où  $c_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ou en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  de solvant,

$z_i$  est la valence de l'ion  $i$ ,

et  $n$  est le nombre d'espèces ioniques présentes en solution.

### 2.4.2. Activité et coefficient d'activité

L'activité d'un électrolyte  $E$  en solution dans l'eau est définie à l'aide de son potentiel chimique  $\mu$ . Pour des solutions non idéales, le potentiel chimique d'un électrolyte, exprimé en fonction de la molalité (concentration molale) de celui-ci, s'écrit :

$$\mu_E = \mu_E^0 + RT \ln \gamma_E m_E \quad (15)$$

soit

$$\mu_E = \mu_E^0 + RT \ln a_E \quad (16)$$

avec,  $\gamma_E$ ,  $m_E$  et  $a_E$  respectivement coefficient d'activité, molalité et activité de  $E$ .

L'électrolyte en se dissolvant dans l'eau donne deux espèces ioniques  $A^-$  et  $C^+$  pour un sel simple «  $E = AC$  » (avec une faible concentration en A et C) :



Comme

$$\mu_E = \mu_C + \mu_A \quad (18)$$

on a

$$a_E = a_{C^+} \cdot a_{A^-} \quad (19)$$

$a_E$  est l'activité moyenne de E, notée également  $a_{\pm}$  et

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m} \quad (20)$$

avec  $\gamma_{\pm}$  le coefficient d'activité moyen du sel et m sa molalité.

Dans notre cas, on cherche à calculer l'activité de l'eau, le solvant. La relation de Gibbs-Duhem relie l'activité de l'électrolyte E et celle du solvant S. L'énergie libre d'un système dépend de sa composition à pression et température constante. Pour des variations  $dn_E$  et  $dn_S$  des nombres de moles de sels d'eau, la variation de l'énergie de Gibbs s'écrit,

$$dG = \mu_E dn_E + \mu_S dn_S \quad (21)$$

avec  $n_E$ ,  $n_S$  représentant respectivement le nombre de moles total de l'électrolyte et du solvant et  $\mu_E$  et  $\mu_S$  les potentiels chimiques correspondants.

L'énergie de Gibbs étant une fonction extensive, on obtient :

$$d \ln a_E = - \frac{x_S}{x_E} d \ln a_S \quad (22)$$

où  $x_E$  et  $x_S$  sont les fractions molaires de E et S,  $a_E$  et  $a_S$  les activités respectives de l'électrolyte et du solvant.

On peut donc calculer l'activité du solvant S (l'eau) si celle de l'électrolyte est connue.

Le coefficient osmotique s'exprime de la manière suivante:

$$\Phi = - \frac{n_S}{\nu \cdot n_E} \ln(a_S) \quad (23)$$

avec  $n_S$  : nombre de moles d'eau,  $n_E$  : nombre de moles de sel,  $\nu$  : nombre d'ions résultant de la dissociation d'une « molécule » de sel.

### 2.4.3. Modèles « électrolytiques »

Le système que l'on étudie est constitué d'une solution de sels (électrolytes) et de sodium (solide). Les électrolytes engendrent la présence d'interactions spécifiques : les interactions électrostatiques et la solvation.

Les interactions électrostatiques sont des interactions dues à la présence des charges sur les ions. Ces interactions sont à longue portée, attractives pour des ions de charges opposées. Leurs intensités sont inversement proportionnelles au carré de la distance entre les charges. La plupart des modèles décrivant ce phénomène sont basés sur les travaux de Debye et Hückel en 1923.

La solvation est une interaction à courte distance entre les ions et les molécules de solvant, l'eau dans notre cas.

#### 2.4.3.1. Théorie de Debye-Hückel [23]

La théorie de Debye-Hückel permet de calculer les écarts au comportement idéal dus aux seules interactions électrostatiques entre les ions.

Dans le modèle de Debye-Hückel, les ions sont considérés comme des points (non polarisables) et le solvant est un milieu diélectrique continu. Les interactions sont décrites par un potentiel électrostatique.

Le coefficient d'activité moyen pour la loi limite de Debye-Hückel s'exprime de la manière suivante :

$$\log \gamma_i = -B^{DH} Z_i^2 \sqrt{I} \quad (24)$$

$I$  représentant la force ionique exprimée en concentration,  $Z_i$  représentant la valence des ions,  $B^{DH}$  représentant la constante de Debye-Hückel, dépendant de la température et de la constante diélectrique du solvant.

$$B^{DH} = \frac{N^2 e^3 \sqrt{2 \times 10^3}}{8\pi (\epsilon RT)^{3/2} \ln 10} \quad (25)$$

Ce modèle n'est valide que pour de faibles concentrations ne dépassant pas  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour un électrolyte 1:1 (composés pour lesquels il y a autant d'anion -1 que de cation +1).

Pour étudier des solutions d'électrolytes à des concentrations plus élevées, on introduit un paramètre  $\tilde{a}$  [23], nommé distance minimale d'approche, qui représente la distance minimum d'approche entre deux ions (typiquement la somme de leurs « rayons » hydratés).

$$\log \gamma_i = \frac{-B^{DH} Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + A^{DH} \tilde{a} \sqrt{I}} \quad (26)$$

$A^{DH}$  représentant une constante dépendant de la température.

$$A^{DH} = \frac{Ne \sqrt{2 \times 10^3}}{(\epsilon RT)^{1/2}} \quad (27)$$

À très forte dilution, le terme  $A^{DH} \sqrt{I}$  est très petit devant 1. On retrouve bien l'équation limite de Debye-Hückel. Tout modèle thermodynamique doit tendre vers l'équation de Debye-Hückel limite à très faibles concentrations.

À plus forte concentration (jusqu'à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), le modèle de Debye-Hückel convient à condition de connaître le paramètre  $\tilde{a}$ . Généralement, on attribue à  $\tilde{a}$  une valeur unique, de l'ordre de  $0,4 \text{ nm}$ . Cela pose problème pour les mélanges de sels. Le modèle n'est donc « facilement » utilisable que pour des électrolytes « simples » et des solutions binaires.

De plus, à plus forte concentration ( $> 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), l'équation ne convient plus car la théorie de Debye-Hückel considère que l'électrolyte est complètement dissocié ce qui est vrai uniquement pour des électrolytes forts. De plus, à plus grande concentration, les distances interioniques diminuent et il faut alors prendre en compte en outre les forces de Van der Waals. Et la constante  $B^{DH}$  dépend de la concentration de l'électrolyte.

#### 2.4.3.2. Extension de la théorie de Debye-Hückel [24]

La théorie de Debye-Hückel a été « corrigée » de manière empirique par Hückel et Guggenheim en prenant en compte l'hydratation des ions. Hückel a proposé la relation suivante :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|Z_+Z_-|B^{DH}\sqrt{I}}{1 + A^{DH}\tilde{a}\sqrt{I}} + bI \quad (28)$$

où  $b$  est une constante empirique. Elle est ajustée pour correspondre au mieux aux expériences.

Guggenheim a pour sa part proposé une relation similaire [24] :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|Z_+Z_-|B^{DH}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (29)$$

Ces deux relations permettent de calculer les coefficients d'activité des électrolytes pour des solutions de concentrations allant jusqu'à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 2.4.3.3. Théorie de Guggenheim

Le modèle de Guggenheim [25] (1955) est une extension du modèle de Debye-Hückel. Il introduit dans ce dernier un terme empirique concernant les interactions à courte distance entre les anions et les cations. Ce terme est représenté par une extension de type viriel du second ordre, il rend compte des interactions entre solutés au sein du milieu diélectrique continu. Cette contribution se traduit par une équation, exprimée en molalité. Pour une solution contenant  $n_s$  kg de solvant de molalité  $m_i$ , l'enthalpie de Gibbs (d'excès)  $G^E$  s'écrit :

$$\frac{G^E}{n_sRT} = \left( \frac{G^E}{n_sRT} \right)_{DH} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \quad (30)$$

Les indices  $c$  et  $a$  correspondent respectivement aux cations et aux anions présents en solution et  $B_{ca}$  est un paramètre binaire qui peut être ajusté à partir de données expérimentales ou bien évalué à partir de caractéristiques des ions [26].

Le modèle de Guggenheim est limité à des solutions aqueuses contenant un seul sel dans un domaine de concentrations inférieur à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .



#### 2.4.3.4. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer s'apparente au modèle de Guggenheim. C'est-à-dire qu'en s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par Guggenheim représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques dépendent de la force ionique de la solution et de la température. Il introduit en plus un terme du viriel au troisième ordre pour prendre en compte des interactions à courtes distances entre trois solutés distincts. On obtient alors :

$$\frac{G^E}{n_s RT} = F^{DH}(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk}(I) m_i m_j m_k \quad (31)$$

$F^{DH}$  correspond à la forme simplifiée de Debye-Hückel,  $m_i$ , est la molalité d'un ion  $i$ ,  $\lambda_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  représentent les paramètres d'interactions binaires (entre deux ou trois ions).

Les paramètres  $\mu_{ijk}$  ne dépendent pas de la force ionique de la solution contrairement aux paramètres  $\lambda_{ij}$ . Ces paramètres sont symétriques, c'est-à-dire que  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  et  $\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{kji}$ .

Ce modèle est très utilisé, bien que le modèle comporte un grand nombre de paramètres, car de nombreux paramètres ont été déterminés et peuvent être retrouvés dans la littérature.

On peut également calculer l'activité de l'eau pour des mélanges de sels. La formule, ci-dessous, issue des références suivantes [26, 27], utilise la constante de Debye-Hückel  $A^\Phi$ , la force ionique de la solution  $I$ , la molalité  $m$ , le second coefficient de viriel  $B^\Phi$ , ainsi que des coefficients que l'on peut retrouver dans des tables.

Pour un électrolyte mixte : (MX + NX), à anion commun :

$$\begin{aligned} \Phi - 1 = & \left( \sum_i m_i \right)^{-1} \left\{ 2If^\Phi + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ B_{ca}^\Phi + \frac{\sum m z}{(z_c z_a)^{\frac{1}{2}}} \right] \right. \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[ \theta_{cc'} + I\theta'_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right] \\ & \left. + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[ \theta_{aa'} + I\theta'_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right] \right\} \end{aligned} \quad (32)$$

Les termes utilisés ci-dessus correspondent à :

$\Phi$  = coefficient osmotique du mélange

$m_i$  : molalité de l'espèce  $i$ , les indices  $a$  et  $a'$  sont utilisés pour les anions et les indices  $c$  et  $c'$  pour les cations

$I$  : force ionique

$f^\Phi$  : fonction de la force ionique exprimant l'effet à longue distance des forces électrostatiques

Cette fonction peut s'écrire sous différentes formes suivant la théorie utilisée. La fonction choisie s'écrit  $f_{DHO}^\Phi$ , DHO signifiant « Debye-Hückel-osmotique » :

$$f_{DHO}^{\Phi} = -A^{\Phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (33)$$

$A^{\Phi}$  : constante de Debye Hückel

$b$  : paramètre

$B^{\Phi}$  : second coefficient de viriel

$$B^{\Phi} = \beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{(1 + \alpha I^{1/2})^2}$$

$\alpha, \beta^{(0)}, \beta^{(1)}$  : trois paramètres

Généralement, pour  $f_{DHO}^{\Phi}$ , les valeurs de  $b$  et  $\alpha$  sont respectivement  $b= 1,2$  et  $\alpha = 2,0$ .

$z_i$  : charge de l'espèce  $i$

$C^{\Phi}$  : troisième coefficient de viriel

$\theta, \psi$  : combinaison des second et troisième coefficients de viriel

$$\theta_{MX} = \lambda_{MN} - \left(\frac{z_N}{2z_M}\right) \lambda_{MM} - \left(\frac{z_M}{2z_N}\right) \lambda_{NN}$$

$$\theta'_{MX} = \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I}$$

$\lambda_{ij}$  : fonction de la force ionique représentant l'effet à courte distance des forces entre les espèces  $i$  et  $j$

$\mu$  : terme d'interaction à 3 ions. Ce terme peut être significatif à haute concentration ; il ne dépend pas de la force ionique.

$$\psi_{MNX} = 6\mu_{MNX} - \left(\frac{3z_N}{z_M}\right) \mu_{MMX} - \left(\frac{3z_M}{z_N}\right) \mu_{NNX}$$

Les termes  $\theta$  et  $\psi$  devraient être nuls si le principe de Brönsted était strictement valide puisqu'ils impliquent des différences d'interactions entre des ions de même signe. Ainsi, ces termes sont petits et sont souvent négligeables (mais pas toujours !).

#### 2.4.4. Modèles de composition locale [28, 29]

Le concept de composition locale est basé sur le fait que les molécules s'organisent à l'échelle microscopique en « cellules » dans lesquelles les compositions locales sont différentes. Elles résultent des interactions à courte distance et de la composition du mélange. Dans un mélange, la composition et donc les interactions moléculaires peuvent différer d'un endroit à un autre : certaines molécules ont tendance à s'entourer d'autres molécules, comme par exemple, les molécules d'eau (2 doublets libres) ont tendance à s'entourer d'ions.

Lors du traitement de solutions contenant plusieurs espèces moléculaires, il est plus aisé d'utiliser un modèle utilisant un formalisme de non-électrolyte, comme les modèles de composition locale. Pour ces modèles, la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire. Elle provient des différentes énergies d'interaction entre les différentes molécules.

Le concept de composition locale a été énoncé et appliqué par Wilson en 1964. De ce concept sont issus plusieurs modèles dont les modèles NRTL et UNIQUAC.

Les modèles NRTL-électrolyte et UNIQUAC-électrolyte sont décrits dans les paragraphes suivants. L'enthalpie libre d'excès s'écrit de manière générale sous forme d'une somme :

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{NRTL}^E \quad (34)$$

ou

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (35)$$

$G_{ELEC}^E$  représente la contribution des ions à l'énergie libre d'excès. Ce terme est représenté au minimum par la théorie de Debye-Hückel simplifiée.

L'enthalpie libre d'excès peut être reliée aux coefficients d'activité de la manière suivante,

$$G = \sum_i N_i RT \ln \gamma_i \quad (36)$$

avec  $G$  : l'enthalpie libre d'excès,  $N_i$  : la quantité de matière de l'espèce  $i$ ,  $R$  : la constante des gaz parfait,  $T$  : la température, et  $\gamma_i$  : le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ .

Les modèles de composition locale se caractérisent par l'enthalpie libre d'excès faisant appel à des paramètres binaires, des données expérimentales sont donc nécessaires.

#### 2.4.4.1. Modèle NRTL-électrolyte

Le modèle NRTL, Non Random Two Liquids, est un modèle de composition locale généralement utilisé pour représenter les propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques.

Le modèle NRTL « représente généralement de manière très satisfaisante les coefficients d'activité à dilution infinie d'un grand nombre de systèmes binaires polaires ou non polaires » [30].

Augusten [31] a proposé une extension du modèle aux électrolytes. Ceci fait intervenir un grand nombre de paramètres à ajuster afin de prendre en compte toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses permettent cependant de simplifier et de réduire le nombre de paramètres ajustables, comme dans les travaux de Cruz, Renon, Ball et col [32, 33].

Le terme correspondant à la composition locale tient compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules de solvant. Ce terme, modifié par rapport au modèle NRTL s'écrit :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot G_{ji} \quad (37)$$

avec  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$  et  $\tau_{ji} = \frac{g_{ji}-g_{ii}}{RT}$

$g_{ij}$  correspond à l'énergie d'interaction entre les espèces  $i$  et  $j$ ,  $x_i$  à la fraction molaire globale du composé  $i$ .  $\tau_{ij}$  et  $\alpha_{ij}$  sont des paramètres ajustables du modèle.  $\alpha_{ij}$  est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de  $i$  et  $j$  autour de  $i$ .

Ce modèle tient compte de tous les composés dont le solvant, il pourrait être appliqué. Il reste alors le problème de l'hétérogénéité Na/eau.

#### 2.4.4.2. Modèle UNIQUAC-électrolyte

Comme le modèle NRTL, le modèle UNIQUAC est d'abord destiné à la représentation de solutions non électrolytiques. Il est également développé grâce à la théorie de composition locale. À partir du modèle UNIQUAC, des extensions ont été faites pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes.

Dans ce modèle, l'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes. Un terme représentant les interactions à longue distance dues aux ions et un terme dérivé du modèle UNIQUAC représentant les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution.

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (38)$$

Le terme UNIQUAC est lui-même une somme de contributions énergétiques. Un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille entre molécules faisant intervenir le volume et la surface ( $r_i$  et  $q_i$ ) du corps pur et un terme qui prend en compte les interactions entre les divers composés. Il fait intervenir deux paramètres d'interaction par binaire ( $\tau_{ji}$  et  $\tau_{ij}$ ).

Les modèles « électrolytiques » permettent une première approche du problème mais ne permettent pas une modélisation totalement représentative.

En effet, ces modèles ne permettent pas de rendre compte de la réaction entre le sodium et l'eau, car c'est bien l'eau-solvant qui réagit en présence de sodium. L'adjonction de sels permet juste une « régulation » de la réaction, les sels ne réagissent pas. Cette régulation consiste en une diminution de la cinétique donc de l'intensité de la réaction. Actuellement, seuls des modèles considérant uniquement les électrolytes ont été trouvés dans la littérature.

De plus, la réaction se fait à une interface solide/liquide. Les modèles présentés ci-dessus prennent uniquement en compte les réactions en solution. Les effets d'interface éventuels et probables ne sont pas pris en compte par ces modèles.

## 2.5. Modélisation de l'interface sodium / solution

### 2.5.1. Approche thermodynamique

La réaction à étudier est une réaction hétérogène entre le solvant l'eau et le sodium solide, les électrolytes présents en solution étant là pour diminuer la cinétique de cette réaction Na – eau.

La prise en compte de l'interface Na – eau est donc très importante pour comprendre comment les électrolytes agissent sur la réaction. Il serait utile de pouvoir modéliser cette interface entre la solution ionique et le sodium.

La structure d'une interface métal-solution d'électrolyte a été étudiée par D.R. Bérard et col. [30, 34, 35]. Dans leurs travaux, le métal est représenté par un modèle jellium et la solution grâce à la théorie des chaînes hypertressées (HNC). Au premier abord, on peut considérer le jellium comme un fond uniforme de charges positives. On peut extraire de leurs travaux [35] que les cations sont plus proches de la surface métallique que les anions.

On peut par ailleurs faire une première approche simple de la thermodynamique de l'eau à l'interface comme suit. Dans le volume de la solution (bulk), on a pour le potentiel chimique de l'eau (W).

$$\mu_W^{(b)} = \mu_W^{(b,0)} + kT \ln a_W^{(b)} \quad (39)$$

Avec  $\mu_W^{(b,0)}$  le potentiel chimique de référence de l'eau dans le bulk et  $a_W^{(b)}$  son activité.

Pour l'eau à l'interface avec le métal, on a :

$$\mu_W^{(i)} = \mu_W^{(i,0)} + kT \ln a_W^{(i)} \quad (40)$$

Avec  $\mu_W^{(i,0)}$  le potentiel chimique de référence de l'eau à l'interface et  $a_W^{(i)}$  son activité.

Dans tous les cas (avec et sans sel ajouté), ces potentiels chimiques sont égaux car il y a équilibre entre l'eau du bulk et celle de l'interface, donc

$$\mu_W^{(i)} = \mu_W^{(b)} \quad (41)$$

Dans le cas de l'eau pure, on a  $a_W^{(i)} = a_W^{(b)} \equiv 1$ . On obtient donc d'après les équations précédentes,

$$\mu_W^{(i,0)} = \mu_W^{(b,0)} \quad (42)$$

et donc, finalement, on trouve que

$$a_W^{(i)} = a_W^{(b)} \quad (43)$$

également en présence de sel.

L'eau à l'interface se comporte donc thermodynamiquement de façon exactement identique à celle du bulk.

Par contre, à la différence d'un transfert de soluté à une interface liquide/liquide pour lequel on peut imaginer d'appliquer un modèle de barrière de potentiel pour modéliser l'effet d'un sel sur la cinétique de réaction, on n'a pas le même phénomène pour l'eau ici, car il n'y a pas *a priori* de barrière d'activation pour l'eau quand elle s'approche de l'interface.

L'influence du sel sur la cinétique de réaction de l'eau à l'interface est donc moins « simple » en première approche que pour le cas d'un transfert de soluté à une interface liquide-liquide [36].

Il faut donc se poser la question du mécanisme de la réaction. C'est ce que nous examinons dans la section suivante.

### 2.5.2. Simulations *ab initio*

Les théories existantes actuellement pour la modélisation de l'interface Na/solution saline, c'est à dire le transfert de l'électron ne sont pas applicables en l'état. Peut-être que des simulations par modélisation moléculaire permettraient de prendre en compte cette interface dans la réaction Na/eau.

On peut relever dans la bibliographie les travaux d'au moins deux équipes qui ont modélisé la réaction sodium-eau à l'aide de simulations numériques *ab initio* pour étudier la réactivité sodium-eau à l'échelle atomique.

La méthodologie *ab initio* permet de calculer la structure électronique et les forces entre atomes à température nulle (calcul statique) et non nulle (calcul de dynamique moléculaire *ab initio*). Les simulations *ab initio* statiques permettent de préciser le processus impliquant un seul atome de sodium, et les simulations dynamiques simulent la réaction de formation des produits  $H^\bullet$  et  $Na^+OH^-$  à partir d'un cluster de sodium hydraté.

En 2008, Cwiklik et al. [37] ont trouvé, en étudiant le comportement d'un atome de sodium entouré de 4,5 ou 34 molécules d'eau ("clusters"), que la réaction procède selon le transfert d'un électron depuis le métal (électron 3s) vers une molécule d'eau se trouvant à la surface du métal. L'électron dans le métal est toujours au même niveau d'énergie (avec ou sans sel en solution). Dans une première étape, leur étude suggère que l'électron sort du métal, se trouve pendant un temps court sous forme d'électron solvaté dans la cage de solvant. Ensuite cet électron interagit avec une molécule d'eau excitée vibrationnellement. Enfin, il réagit avec la molécule d'eau en créant un radical hydrogène et une molécule d'hydroxyde  $OH^-$  dans leurs calculs, le radical ne menait pas à la formation d'hydrogène car ils ne considéraient qu'un seul atome de sodium. Les espèces finissaient par se recombiner sans aboutir à la formation des produits habituels (soude + hydrogène gazeux). Il aurait fallu pouvoir prendre en compte un plus grand nombre d'atomes de sodium pour permettre la formation d'hydrogène par réaction de 2 radicaux hydrogène. Cela n'a pas encore été malheureusement possible dans ce type de calculs.

Par ailleurs, P. Lovera et J.L. Flèche [38] ont eux aussi effectué des calculs *ab initio* sur ce système. Pour le calcul statique, un cluster constitué de 4 molécules d'eau et d'un atome de sodium est considéré. Le calcul est effectué en imposant le non-appariement du spin de l'électron 3s du sodium. La configuration d'équilibre est établie, ainsi que la répartition des charges et du spin en fonction de la distance entre les atomes O et H. Ils en concluent que « le détachement d'un atome d'hydrogène conduisant à la formation d'un radical hydrogène et d'un ion  $OH^-$  passe par la solvation de l'électron 3s du sodium (avec 2 molécules d'eau). Cet électron est ensuite capturé par le proton pour former un radical d'hydrogène. Le processus de solvation de l'électron 3s devrait être facilité lorsque le nombre de molécules de solvation augmente ».

En ce qui concerne le calcul en dynamique moléculaire quantique *ab initio* ( $T \neq 0$ ), pour que la réaction avec un seul atome de sodium puisse avoir lieu, il faut que la liaison O-H concernée soit excitée vibrationnellement. Des simulations montrent que tant que l'élongation reste inférieure à 1,7 Ångström, l'atome d'hydrogène reprend après quelques vibrations son régime normal de vibration dans la molécule d'eau dont il provient. Au-delà de 1,7 Ångström, l'atome d'hydrogène se détache. Ces simulations ont été faites sans atome de sodium.

Pour un cluster constitué de 34 molécules d'eau et d'un atome de sodium, « lorsque qu'une molécule d'eau est vibrationnellement excitée, l'atome d'hydrogène se détache de la molécule d'eau pour former un radical hydrogène ».

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées sur des clusters d'eau ne contenant qu'un seul atome de sodium. Pour être plus réaliste, une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* a été effectuée dans l'ensemble microcanonique en partant d'une boîte périodique de 22 Ångströms de côté et contenant une couche de sodium (4x4x4 atomes) en contact avec une couche d'eau (4x4 molécules). Il a été observé, un ensemble hors équilibre car l'interface a été construite arbitrairement. Puis des dissociations de molécules d'eau apparaissent pour donner des ions OH<sup>-</sup>. Ces dissociations ont lieu alors que les atomes de sodium ne sont pas complètement entourés d'eau. Ensuite des molécules de dihydrogène se forment.

Ces simulations de dynamique moléculaire permettent de comprendre visuellement ce qui se passe à l'état atomique et seraient éventuellement une solution pour étudier l'interface entre le sodium et l'eau et observer l'influence des sels. Toutefois, ce type de calcul n'a pas encore été développé.

Les méthodes présentées ci-dessus n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail. Elles ont tout de même pu donner des informations quant au mécanisme de la RSE : libération d'un électron et formation d'un radical hydrogène ; et au comportement des solutions aqueuses. À l'avenir, dans ce type de simulation, il faudrait pouvoir considérer une surface d'atomes de sodium en contact avec une solution aqueuse.

Pour essayer de comprendre l'effet des sels sur la RSE nous nous sommes intéressé à la théorie de la structuration de l'eau.

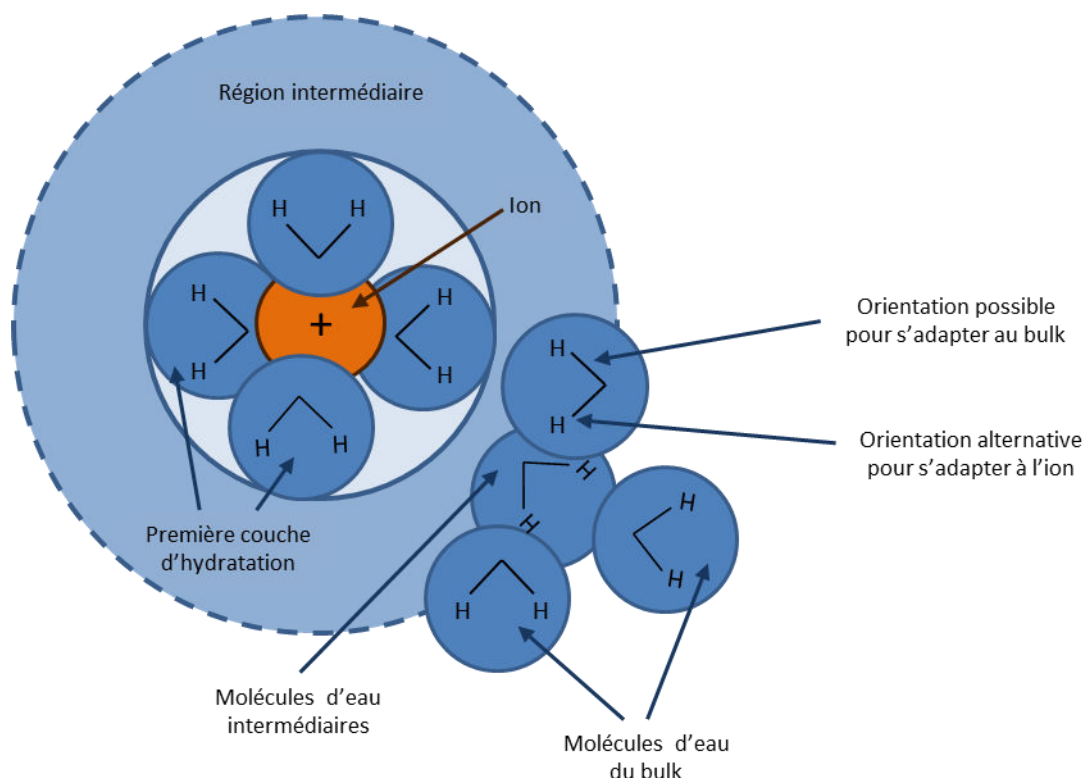
## 2.6. Structuration de l'eau

La structure de l'eau est modifiée par l'ajout d'ions. En effet, les molécules se comportent comme des dipôles. Le champ électrique créé par les ions peut « arracher » des dipôles d'eau du réseau de molécules d'eau et les orienter avec la charge appropriée pointant vers l'ion central. Ainsi, si l'on considère l'ion comme une sphère chargée et les molécules de solvant comme des dipôles électriques, il en résulte que les principales interactions sont des interactions ion-dipôle.

Les forces ion-dipôle tendent à piéger certaines molécules d'eau dans le voisinage immédiat de l'ion et les orientent suivant le champ électrique. Ces molécules d'eau piégées

interagissent avec d'autres molécules d'eau extérieures. L'ion et un certain nombre de molécules d'eau peuvent être considérés comme se déplaçant ensemble, en formant un édifice rigide.

À une distance assez grande de l'ion, l'influence de celui-ci devient négligeable car le champ électrique est très faible. Dans le bulk, les molécules d'eau n'ont pas d'orientation préférentielle. Il existe une autre région dans laquelle l'eau n'est ni orientée ni désorientée, entre le bulk et l'édifice « ion + eau ». Ces molécules d'eau ne sont pas assez proches de l'ion pour être parfaitement orientées avec ce dernier ni assez éloignées pour faire partie du bulk. Ainsi, la structure de la région intermédiaire est altérée (Figure 14).



**Figure 14 - Interactions de l'eau avec les ions (exemple du cation)**

Macroscopiquement, l'ajout de sels dans de l'eau modifie la viscosité de la solution. Le principal effet des sels sur la viscosité est lié à leur concentration. Il est évident que les forces électriques entre les ions situés dans des couches adjacentes de la solution augmentent sa viscosité. L'augmentation de la viscosité rend compte du fait que les ions tendent à construire une structure dans la solution, et tout événement venant troubler ladite structure s'oppose aux forces interioniques. Ces forces qui essaient de maintenir la structure dans l'espace, conduisent à « durcir » la solution, c'est-à-dire en d'autres mots à augmenter sa viscosité [39].

Un modèle simple révélant la modification de la structure suite à la présence d'un ion de petite taille consiste à séparer l'espace en trois régions : la première (A) région autour de l'ion est constituée de molécules d'eau quasiment immobilisées par les forces les liant à l'ion, la deuxième (B), est la région dans laquelle la structure est « cassée », et la troisième (C) correspond à la structure « normale » de l'eau.



Franck et Evans [40] ont fait l'hypothèse que l'ion central, petit ou à charge multiple, ou bien les deux (par exemple,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), pourrait induire une structuration additionnelle ou bien une perte d'entropie. Cela tend vers une influence de « construction de structure ». Cette influence est également observée dans la région B. Ils ont également observé que l'orientation des dipôles dans la région A perturbait la région B en créant quelques désordres. Les gros ions de charge  $\pm 1$  (par exemple,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cs}^+$ ) tendent à avoir un effet de destruction de la structure.

On peut donc dire que les ions peuvent avoir un effet structurant ou un effet déstructurant [41] sur l'eau pour des solutions diluées. Cela signifie que certains ions vont favoriser les liaisons hydrogène tandis que d'autres vont les dégrader (voir Tableau 3).

Si nous nous basons sur le raisonnement de Franck et Evans pour la réaction sodium-eau : une structuration plus importante de l'eau devrait limiter la cinétique de la réaction, l'eau étant moins apte à réagir. Nous nous intéresserons à l'effet structurant de certains sels sur la RSE dans la partie expérimentale de ce travail (cf. Chapitres 3 et 4).

Marcus a montré que les ions ont un effet sur la structure macroscopique de l'eau (à l'extérieur de la couche d'hydratation). Cox et Wolfenden [42] sont les premiers à avoir mentionné la notion d'eau structurée, mais les termes « structure making » et « structure breaking » sont attribués à Gurney. Gurney [43] a examiné l'impact des ions sur la structure de l'eau, et il a montré qu'il est possible d'ordonner l'influence de l'altération de la structure par les ions selon l'entropie d'hydratation pour bon nombre d'ions. D'après ces données, les petits cations et les cations les plus chargés ont une influence de structuration (tels  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  par exemple). A l'opposé,  $\text{K}^+$  a tendance à détruire la structure, et cette tendance augmente avec la taille de l'ion.

Pour comprendre les interactions ion-solvant, il faut comprendre la structure du solvant et le point de vue de l'ion à l'intérieur du solvant. On a vu précédemment que la base des interactions entre les ions et le solvant était les forces ions-dipôles.

On peut estimer les interactions ion-solvant à l'aide de l'expression de Jones-Dole pour la viscosité relative.

$$\eta/\eta_0 = 1 + A_\eta\sqrt{C} + B_\eta \cdot C \quad (44)$$

avec :  $\eta$  la viscosité dynamique de la solution,  $\eta_0$  la viscosité du solvant pur,  $C$  la concentration molaire du sel. Dans cette équation  $A_\eta$  et  $B_\eta$  sont des constantes spécifiques d'un solvant particulier combiné à un sel.  $A_\eta$  est un paramètre des interactions ion-ion et le coefficient  $B_\eta$  est une fonction des interactions ion-solvant.

On peut établir la structuration d'une solution en évaluant la viscosité relative de la solution par rapport à une solution d'eau pure. Il a été établi que certains ions augmentent, tandis que d'autres diminuent, la viscosité relative de la solution aqueuse  $\eta/\eta_0$ . Par exemple, à 25 °C, d'après Jones et Stauffer [42], pour une solution d'iodure de césium  $\eta/\eta_0$  est égal à 0,98910 à 0,09961 mol·L<sup>-1</sup> et d'après Laurence et Wolfenden [42], pour une solution d'acétate de lithium  $\eta/\eta_0$  est égal à 1,0393 à 0,09393 mol·L<sup>-1</sup>.

Les coefficients  $A_\eta$  peuvent être calculés à partir de la conductivité des sels, et les valeurs  $B_\eta$  sont les pentes limites de la courbe  $(\eta/\eta_0 - 1)/C^{1/2}$  en fonction de  $C^{1/2}$ .

Marcus a montré une relation linéaire entre  $B_\eta$  et  $\Delta S_{\text{struct}}$ , entropie structurale. Il a également défini la grandeur  $\Delta G_{\text{HB}}$ , le changement dans la moyenne de tous les facteurs géométriques de toutes les configurations possibles des molécules d'eau lors de l'introduction d'une particule.

On peut ainsi comparer les différents ions, selon la valeur de  $\Delta G_{\text{HB}}$ , grandeur sans dimension (sans rapport avec l'énergie de Gibbs), plus facilement qu'avec  $B_\eta$  et  $\Delta S_{\text{struct}}$ , car il est plus facile de calculer  $\Delta G_{\text{HB}}$  pour plus d'ions différents. Ces trois termes contiennent les mêmes informations.

Ion	$B_\eta/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{struc}} S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{HB}}$
Water-structure-breaking ions			
I <sup>-</sup>	-0.073	117	-1.2 <sub>5</sub>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.058	107	-1.1 <sub>5</sub>
Cs <sup>+</sup>	-0.047	68	-0.9
Br <sup>-</sup>	-0.033	81	-0.9 <sub>5</sub>
SCN <sup>-</sup>	-0.022	83	-0.9
K <sup>+</sup>	-0.009	47	-0.7
Cl <sup>-</sup>	-0.005	58	-0.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.008	5	-0.5
Borderline cases			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.206	8	0.0
Na <sup>+</sup>	0.085	-14	-0.1
Ag <sup>+</sup>	0.090	-15	-0.1
Ba <sup>2+</sup>	0.216	-18	0.1 <sub>5</sub>
Water-structure-making ions			
F <sup>-</sup>	0.107	-27	0.1
OH <sup>-</sup>	0.122	-51	0.2
Li <sup>+</sup>	0.146	-52	0.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.294	-52	0.4 <sub>5</sub>
Ca <sup>2+</sup>	0.284	-59	0.4 <sub>5</sub>
Mg <sup>2+</sup>	0.385	-113	0.9
La <sup>3+</sup>	0.582	-113	0.9 <sub>5</sub>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.590	-131	1.0 <sub>5</sub>

Tableau 3 - Effets de certains ions sur la structure de l'eau [42]

ions	$\Delta G_{\text{lib}}$
Structure Breaking Ions $\Gamma^-$ , $\text{I}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{BrO}_4^-$ , $\text{IO}_4^-$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{TcO}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$ , $\text{AuCl}_4^-$ , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{PdCl}_6^{2-}$ , $\text{PtCl}_6^{2-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\text{Br}^-$ , $\text{Br}_3^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{SiF}_6^{2-}$ $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ti}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SH}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{OCN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Se}^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ , $\text{Ra}^{2+}$ , $\text{SH}^-$ , $\text{HF}_2^-$ , $\text{ClO}_2^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{HCO}_2^-$ , $\text{HSO}_3^-$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $\text{NH}_4^+$ , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\leq -1.1$ -1.1 to -0.9 -0.9 to -0.7 -0.7 to -0.4 -0.4 to -0.1
Borderline Ions $\text{Na}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{F}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-0.1 to 0.1
Structure Making Ions $\text{Li}^+$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Au}^+$ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Pu}^{4+}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ , $\text{V}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Sm}^{2+}$ , $\text{Yb}^{2+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Rh}^{3+}$ , $\text{U}^{3+}$ , $\text{Pu}^{3+}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ to $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ to $\text{Lu}^{3+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , $\text{U}^{4+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$	0.1-0.4 0.4-0.7 0.7-0.9 0.9-1.1 $\geq 1.1$

Tableau 4 - Effets de certains ions sur la structure de l'eau [41]

Pour un soluté de type « structure making » est attendu une valeur de  $B_\eta$  positive dans le solvant donné tandis qu'un soluté de type « structure breaking » doit avoir une valeur de  $B_\eta$  plus faible ou négative.

On peut essayer d'anticiper les résultats que nous allons obtenir au cours des essais grâce aux valeurs de  $B_\eta$  du Tableau 3.

# Chapitre 3

---

## Réalisation des expérimentations

Dans le cadre de ce travail, une installation expérimentale d'hydrolyse a été réalisée, permettant d'étudier quantitativement la réaction entre le sodium et l'eau en milieu salin ou basique. Ces expérimentations ont permis d'acquérir des données cinétiques sur les réactions entre le sodium et l'eau en présence de sels et ainsi de comparer avec les résultats théoriques. On pourra ainsi confronter les pics de pression, s'il y en a, et les temps de latence au début de la réaction comme dans les expériences de Newman [13].

Le banc d'essai a été conçu de manière à ce que le sodium ne soit jamais en contact avec l'air mais reste en atmosphère inerte et qu'il reste en solution pendant toute la durée de la réaction. Il permet de mesurer la pression du système ou bien la production de dihydrogène produit lors de la RSE au cours du temps.

### 3.1. Méthodologie

La méthodologie retenue pour l'étude de ces cinétiques est la suivante :

- ◇ plonger un échantillon de sodium de poids et de forme contrôlés au sein d'une solution aqueuse saline ou basique dans des conditions physico-chimiques contrôlées,
- ◇ étudier la RSE via un suivi de l'évolution de la pression globale au sein du système et/ou d'un suivi spécifique de la formation de dihydrogène.

Ceci permettra de comparer l'incidence respective des solutions salines sur la RSE et d'obtenir des données cinétiques.

### 3.2. Présentation du banc expérimental

Nous allons maintenant présenter une description précise du dispositif expérimental appelé LAVINO (LAvage INOvant), et le déroulement des essais.

#### 3.2.1. Descriptif

Le banc représenté en Figure 15, est constitué des éléments principaux suivants :

- ◇ le châssis,
- ◇ le réacteur lui-même,
- ◇ un dispositif d'introduction du sodium,
- ◇ les canalisations de gaz (alimentation et évacuation),
- ◇ une voie d'introduction de la solution,

- ◇ les dispositifs de sécurité (soupape de sécurité, manomètre),
- ◇ un bac de rétention placé sous le réacteur.



**Figure 15 - Photos du dispositif expérimental LAVINO**

Le châssis comporte le réacteur d'essais cylindrique d'un volume de 3,5 L en inox, le système de chauffage et d'agitation, le contrôle de niveau de solution ainsi qu'une vidange.

Des thermocouples sont utilisés pour mesurer la température à l'intérieur du réacteur dans les phases gazeuse et liquide ainsi qu'un thermocouple pour mesurer la température extérieure du réacteur. La température initiale de la solution est comprise entre 20 et 80 °C. Un capteur de pression est également connecté au réacteur. L'agitation de la solution est réalisée via un système magnétique.

Une caméra et un système d'éclairage permettent de visualiser la réaction à l'extérieur de la pièce. Le dispositif d'introduction du sodium se connecte au réacteur.

Le sodium est un matériau qui réagit avec le dioxygène de l'atmosphère. Même à température ambiante, il se recouvre rapidement d'un film passif d'oxyde de sodium. Pour ces raisons, on cherche à protéger le sodium de l'humidité de l'atmosphère qui est aussi un facteur de modification de l'état de surface du sodium. Le sodium est donc conservé en boîte à gants inertée (gaz inerte : argon) pour le conserver le plus propre possible. Le dispositif d'introduction du sodium est conçu de façon à ce que l'échantillon de sodium puisse être acheminé depuis la boîte à gants jusqu'au dispositif sans être en contact avec l'atmosphère. Ce système est représenté en Figure 16. Un creuset métallique fermé par une vanne étanche manuelle V6 est introduit en boîte à gants, vanne V6 ouverte, via un sas. L'intérieur du creuset est inerté via la procédure d'inertage du sas. La vanne étant alors ouverte, l'échantillon de sodium est introduit. Après fermeture de la vanne V6, le creuset est sorti et acheminé jusqu'au dispositif sur lequel il est fixé via un joint de type métal-métal. L'électrovanne V7 solidaire du dispositif, est ouverte pour permettre l'inertage du dispositif jusqu'à la vanne V6. Elle est ensuite fermée et V6 est ouverte manuellement.

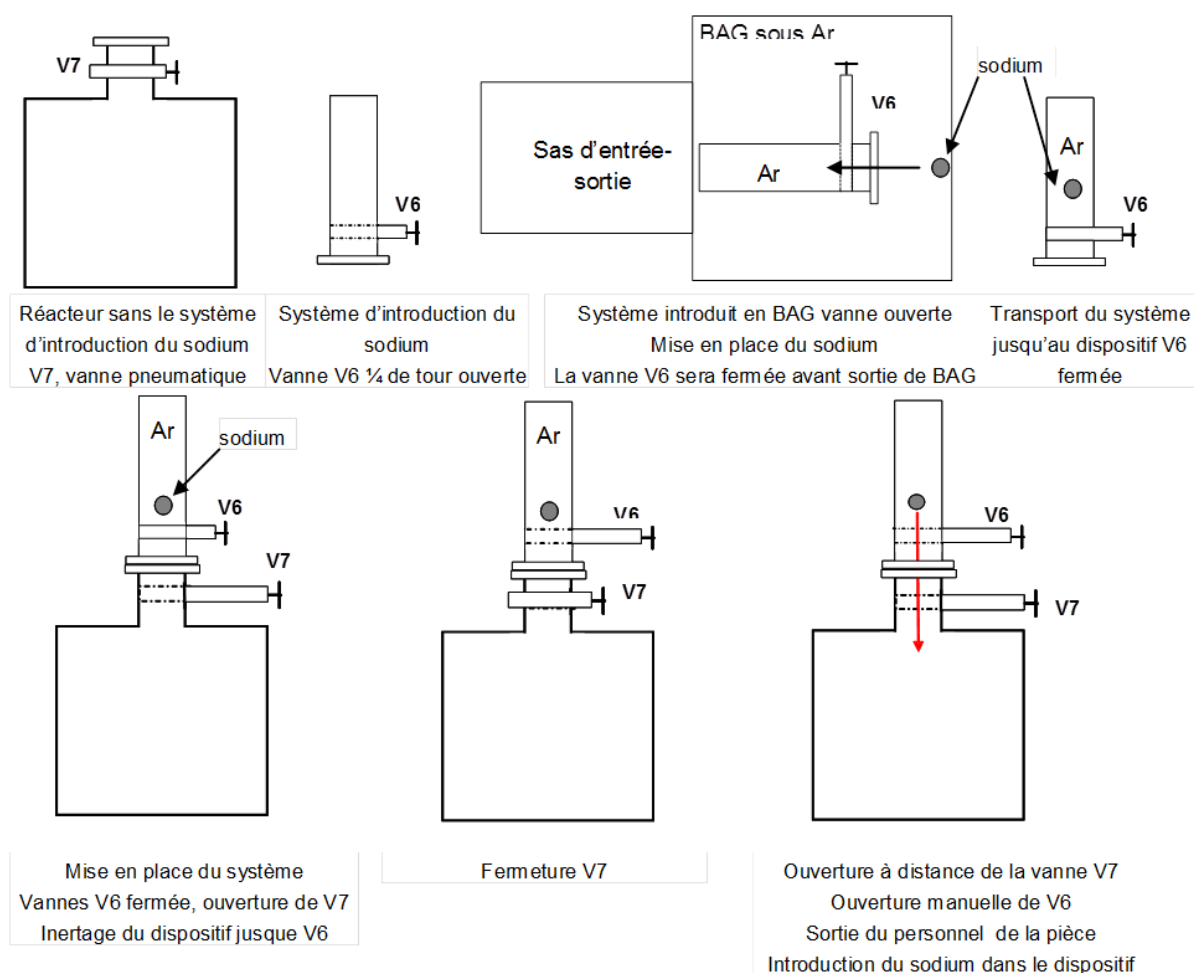


Figure 16 - Système d'introduction du sodium

L'électrovanne V7 est alors ouverte à distance pour mettre en contact le sodium, resté en milieu inerte, avec la solution. L'élément à traiter a été placé dans un panier métallique

ajouré, qui laisse passer la solution à l'intérieur du panier et qui empêche le sodium de sortir de ce panier et de remonter à la surface. Ce panier est maintenu en solution. Le panier est fixé à un arbre de translation permettant sa descente jusqu'à une position déterminée au sein de la solution.

### **3.2.2. Déroulement d'un essai**

#### **3.2.2.1. Préparation échantillon sodium**

La préparation des échantillons de sodium se fait dans une boîte à gants purifiée sous argon. Le dispositif d'introduction est inséré dans la boîte à gants, pour éviter le contact du sodium avec l'air, de sa préparation en boîte à gants à sa mise en place sur le réacteur.

Un morceau de sodium est prélevé, à l'aide d'un emporte-pièce adapté, sur un pain de sodium qui est conservé dans la boîte à gants. La masse de l'échantillon de sodium est mesurée par pesée sur la balance située dans la boîte à gants. Pour des raisons de sécurité, elle doit être inférieure à 2 grammes.

L'échantillon est introduit dans un panier métallique grillagé. Le panier est ensuite fixé sur le dispositif d'introduction par vissage. La vanne manuelle V6 du dispositif d'introduction est alors fermée et cadenassée, de façon à isoler l'échantillon de sodium dans une atmosphère inerte avant de sortir le dispositif d'introduction de la boîte à gants.

#### **3.2.2.2. Préparation de la solution**

La préparation des solutions aqueuses se fait sous hotte, en dissolvant des sels solides dans de l'eau déminéralisée. Le matériel utilisé est du matériel classique de laboratoire tels que la verrerie, un agitateur chauffant, un bain à ultrason.

Une mesure, avec une éprouvette graduée, du volume de solution à utiliser est effectuée. Le volume de solution à verser doit être inférieur ou égal à 30 % du volume total (3,5 L) pour des raisons de sécurité, soit 1,05 L.

Nous allons présenter ici les différents critères de choix des sels. Le sel doit être soluble dans l'eau, car comme nous l'avons vu dans la bibliographie les sels insolubles ne modifient pas la cinétique de la RSE. De plus, avec des sels insolubles, la question de la transposition à un lavage d'assemblage se pose. Ensuite les sels choisis ont des hydratations élevées ou faibles pour pouvoir estimer l'impact de l'hydratation sur la réactivité de la RSE.

#### **3.2.2.3. Déroulement de l'essai**

Les essais se déroulent de la manière suivante :

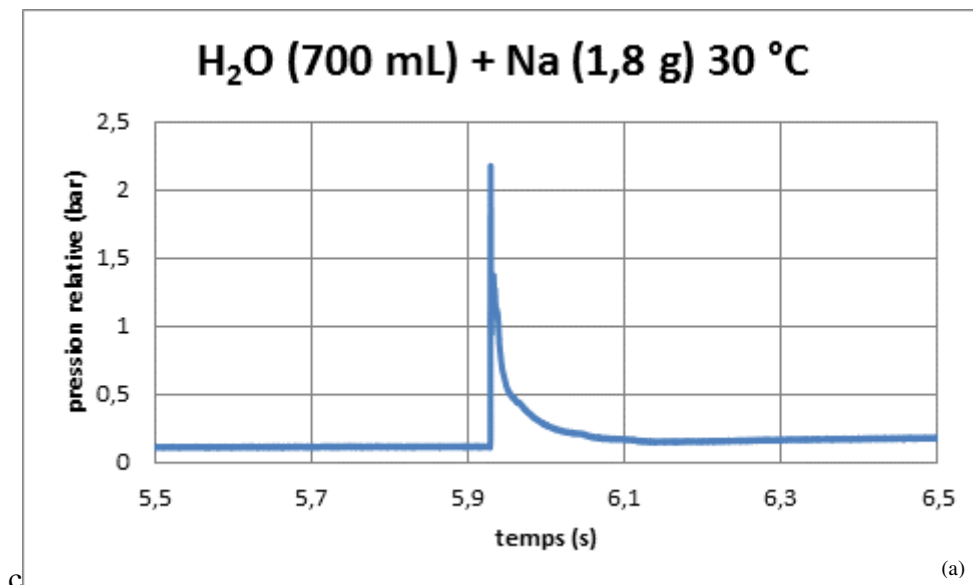
(1) Tout d'abord, la préparation de l'échantillon de sodium se fait dans une boîte à gants sous gaz inerte. L'échantillon est introduit dans un panier métallique grillagé (pour l'empêcher de remonter à la surface de la solution pendant la réaction avec l'eau). Le panier est ensuite fixé sur le dispositif d'introduction par vissage. La vanne manuelle du dispositif

d'introduction est alors fermée de façon à isoler l'échantillon de sodium dans une atmosphère inerte avant de sortir le dispositif d'introduction de la boîte à gants.

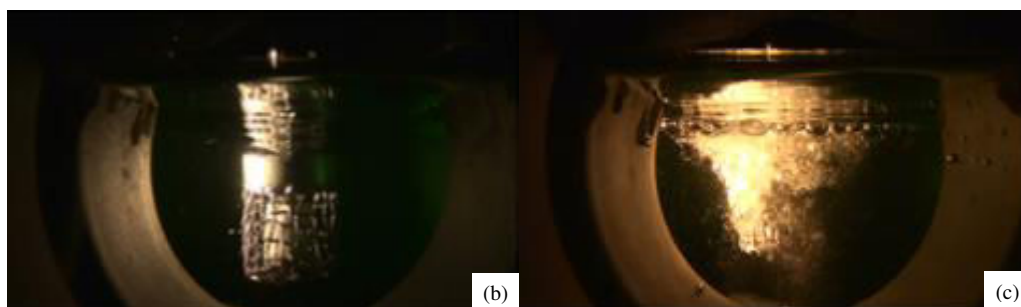
(2) Ensuite, l'étanchéité du dispositif est vérifiée. Le test d'étanchéité consiste en une montée en pression et, après stabilisation, une mesure de la pression est effectuée pendant 60 secondes. La perte de pression au sein du réacteur doit être inférieure à 100 mbar pour que l'étanchéité du dispositif soit convenable. Cette exigence est impérative car elle permet de garder une atmosphère inerte dans le réacteur pendant la manipulation. La concentration en dioxygène doit être vérifiée pour la raison suivante :

◇ la limite inférieure d'inflammabilité du dihydrogène est de 4 % dans l'air. À 30 °C, si la pression dans le réacteur est de 1 bar, cela représente une concentration maximale en dihydrogène de  $\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5}{8,314 \times (273 + 30)} = 39,7 \text{ mol/m}^3$ .

Enfin, la réaction elle-même peut avoir lieu. Elle est dirigée à distance par un pilotage à l'aide d'un ordinateur. Le morceau de sodium est plongé dans la solution à étudier. La réaction est suivie par l'évolution de la pression globale du système. On peut également suivre la production de dihydrogène grâce à un spectromètre de masse. À la fin de la réaction, le dispositif est balayé en argon pour éliminer le dihydrogène, puis il est démonté afin de procéder à son rinçage. À titre d'exemple, la Figure 17 présente le type d'acquisition que l'on peut obtenir avec la caméra vidéo et les mesures de pression.







**Figure 17 - (a) réaction Na/H<sub>2</sub>O – dispositif LAVINO : solution eau pure, volume solution 700 mL, masse Na 1,8 g, température solution initiale 30 °C**  
**(b) réaction Na/H<sub>2</sub>O - dispositif LAVINO ; solution LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 3 M, volume 700 mL masse Na 1,9 g**  
**(c) réaction Na/H<sub>2</sub>O - dispositif LAVINO ; solution NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 2 M, volume 700 mL, masse Na 1,9 g**

### 3.3. Choix des sels

Au cours de la première série d'essais, ont été sélectionnés vingt sels différents listés sur la Figure 18.

L'utilisation de différents sels avec des anions ou cations communs va permettre de comparer l'incidence de chacun des ions suivant certains critères.

La variation de l'anion entre les sels avec un cation identique permet de comparer l'effet des anions sur la cinétique de la réaction. Pour cela, les sels suivants ont été utilisés : NaF, NaOH, NaCl, NaBr, NaI, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La variation du cation permet d'observer l'effet des différents cations sur la cinétique de la réaction, les sels suivants ont été également envisagés : AgF, NaF et LiCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>.

Les critères de sélection des sels ont été : leur hydratation (cf. Tableau 6 [44]), leur solubilité, ainsi que celle des produits formés et également la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction [38].

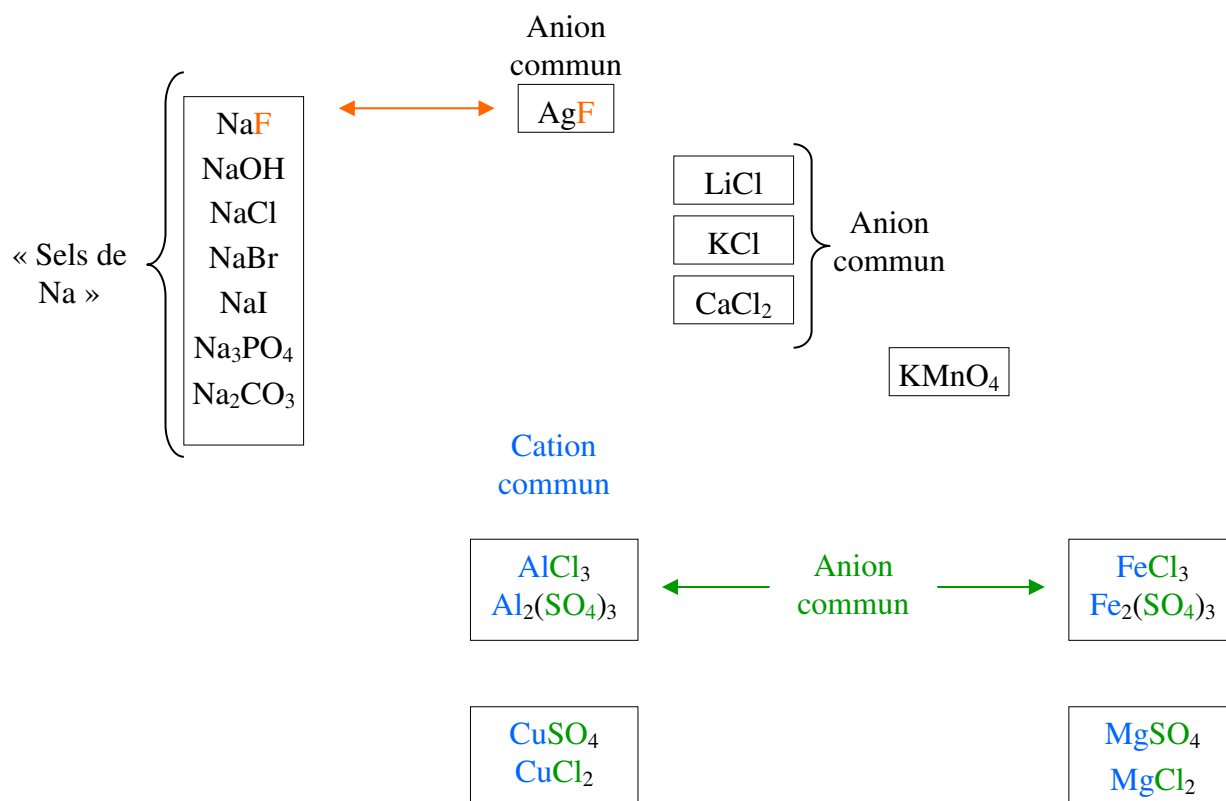


Figure 18 - Liste des 20 sels envisagés initialement

	Anion									
		Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cation	Li <sup>+</sup>	LiCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LiOH	LiBr	LiCH <sub>3</sub> COO	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
	Na <sup>+</sup>	NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	NaBr	NaCH <sub>3</sub> COO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaI	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
	K <sup>+</sup>	KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KOH	KBr	KCH <sub>3</sub> COO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			KMnO <sub>4</sub>
	H <sup>+</sup>	HCl								
	Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>								
	Fe <sup>2+</sup>	FeCl <sub>2</sub>					FeSO <sub>4</sub>			
	Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub>								
	Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub>								
	Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>								

Tableau 5 - Tableau des sels étudiés

Le nombre d'hydratation d'un ion correspond au nombre de molécules de solvant associées à cet ion. Ce nombre dépend de l'environnement de l'ion dans la solution, c'est-à-dire des interactions de cet ion avec le solvant. D'après Marcus [37], les hydratations de référence des ions fer III et des ions aluminium sont de l'ordre de 15 tandis que l'ion iodure a une hydratation de référence de l'ordre de 3 et le chlorure de l'ordre de 4. Plus l'hydratation des sels est élevée moins l'eau sera disponible pour réagir avec le sodium et donc la cinétique de la réaction sodium-eau devrait être ralentie. De plus, la solubilité des sels et des produits de réaction est importante car si les sels ne sont pas dissous, ils ne seront pas hydratés et il n'y

aura alors aucun effet. La solubilité des produits est également un critère important pour la mise en œuvre du procédé en puits de lavage.

$K^+$	5,1		
$Ag^+$	5,9		
$Na^+$	6,5		
$Li^+$	7,4		
$Cu^{2+}$	10,3		
$Ca^{2+}$	10,4		
$Mg^{2+}$	11,7		
$Fe^{3+}$	15,5		
$Al^{3+}$	16,8		

$I^-$	2,8
$MnO_4^-$	2,9
$Br^-$	3,4
$Cl^-$	3,9
$SO_4^{2-}$	5,3
$F^-$	5,5

Tableau 6 – Nombre d'hydratation de quelques ions à 25 °C [44]

Enfin, la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction [38] au sein de la solution permettrait de s'affranchir in situ du problème de la présence de dihydrogène et de soude. L'idée consiste à capter l'hydrogène, qui s'est détaché de la molécule d'eau, par une réaction redox en le transformant en proton, ou en proton hydraté hydronium  $H_3O^+$ . Cela permettrait de garder une solution de pH proche de la neutralité car l'ion hydroxyde formé par la réaction sodium eau serait alors neutralisé par l'ion hydronium formé. Le potentiel de la demi-réaction doit être choisi de manière à ce qu'il y ait réaction avec le dihydrogène mais pas avec le dioxygène de l'eau.

Une seconde série d'essais a ensuite été menée. Les sels choisis pour ces essais soit renforcent la structure de la molécule d'eau qui permet de la rendre moins disponible pour la RSE, ou bien l'affaiblissent (cf. Tableau 6).

« Structure making ion » —————> « Structure breaking ion »

LiOH	NaOH	KOH
LiBr		KBr
		BaCl <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
LiCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
FeCl <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	

Tableau 6 - Comparaison de l'influence théorique des sels

Des solutions d'acide chlorhydrique ont également été testées pour pouvoir étudier l'effet des protons  $H^+$  sur la cinétique de la RSE.

### 3.4. Évaluation de la réaction entre le sodium et les sels aux ions multiples

Avant de faire les essais en solution, la réaction entre ces sels et le sodium a été étudiée *en l'absence d'eau*. Nous avons pour cela employé une méthode de calorimétrie. Cela permet d'identifier une éventuelle réaction directe entre le sel et le sodium, concurrente à la RSE. En effet, bien que l'on ne puisse pas extrapoler les réactivités du sel en solution à celles à l'état solide, si on constate qu'un sel sous forme solide est réactif vis-à-vis du sodium, alors le premier essai en solution sera effectué à faible concentration pour des raisons de sécurité.

#### 3.4.1. Calorimétrie

La calorimétrie est une méthode expérimentale qui permet la mesure des transferts de chaleur. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon (sel + sodium ou sel seul) et la référence, en fonction de la température ou du temps est mesurée à l'aide d'un Calorimètre Différentiel à balayage. Une application du premier principe au calorimètre (système isolé, n'échangeant ni chaleur ni travail avec l'extérieur) conduit à l'équation suivante :

$$\Delta H = Q = \sum_i m_i \cdot C_i \cdot \Delta T_i = 0 \quad (45)$$

Avec :

- ◇  $\Delta H$  : la variation d'enthalpie du système (J)
- ◇  $Q$  : la chaleur échangée avec l'extérieur (J)
- ◇  $m_i$  : la masse du composée  $i$  (kg)
- ◇  $C_i$  : la capacité calorifique massique du composé  $i$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Ainsi la chaleur créée par la réaction n'est utilisée que pour augmenter la température du mélange.

Une étude par calorimétrie nous permet d'extraire un thermogramme relatif à l'exothermicité ou l'endothermicité du mélange sel + sodium. La Figure 19 présente un exemple de thermogramme c'est-à-dire de l'enthalpie en fonction de la température et du temps (ici l'augmentation de température est de 4 °C par minute). La réaction présentée ici est très réactive comme le montre le pic de puissance atteint à  $t = 60$  min.

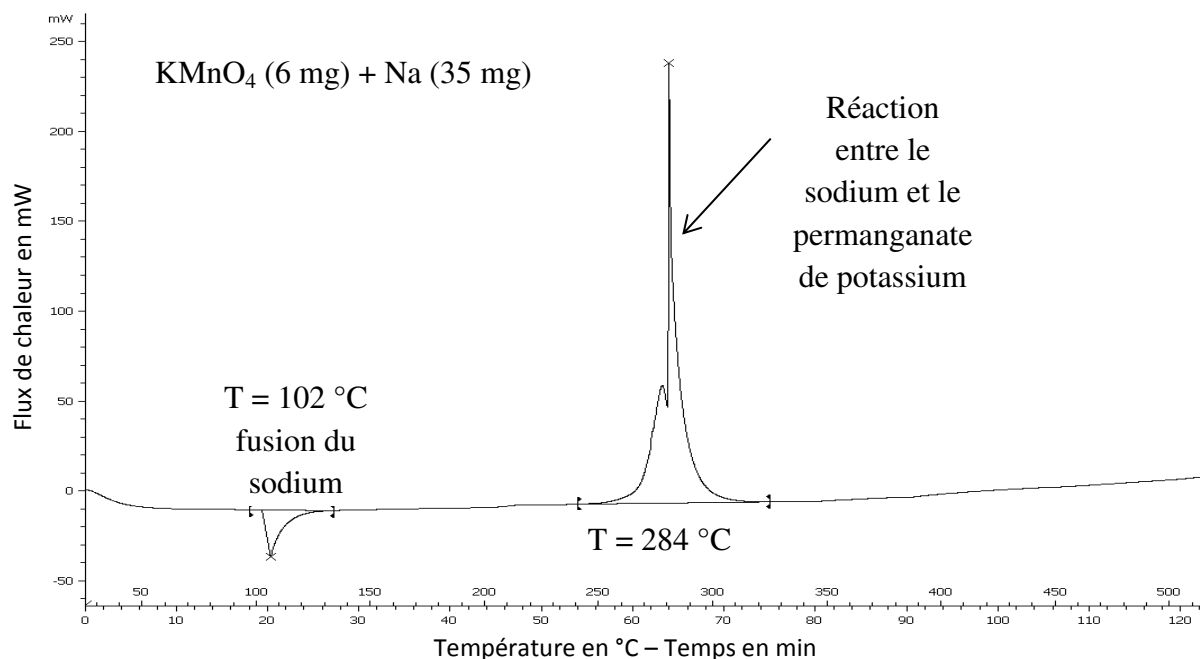


Figure 19 - Exemple de thermogramme, réaction de  $\text{KMnO}_4$  + Na en température

### 3.4.2. Mise en œuvre

Les échantillons pour les essais de calorimétrie sont préparés en boîte à gants sous argon. Des échantillons de masse allant de 5 à 20 mg de sodium sont prélevés sur un pain de sodium et placés dans un creuset (en boîte à gants). On place dans le creuset des masses de sel calculées de manière à ce qu'il y ait la même quantité molaire de sel et de sodium.

Les creusets sont ensuite sertis avant d'être sortis de la boîte à gants. Les creusets sont ensuite placés dans le calorimètre. La méthode utilisée consiste à augmenter la température de 25 °C (température ambiante) jusqu'à 700 °C pour la majorité des échantillons.

Nous avons utilisé deux calorimètres différents : METTLER et SETARAM.

On récupère ensuite le thermogramme : le flux de chaleur en fonction de la température.

Une enthalpie négative représentée par un pic vers le bas correspond à un phénomène endothermique. Dans l'exemple de la Figure 19, il traduit la fusion du sodium.

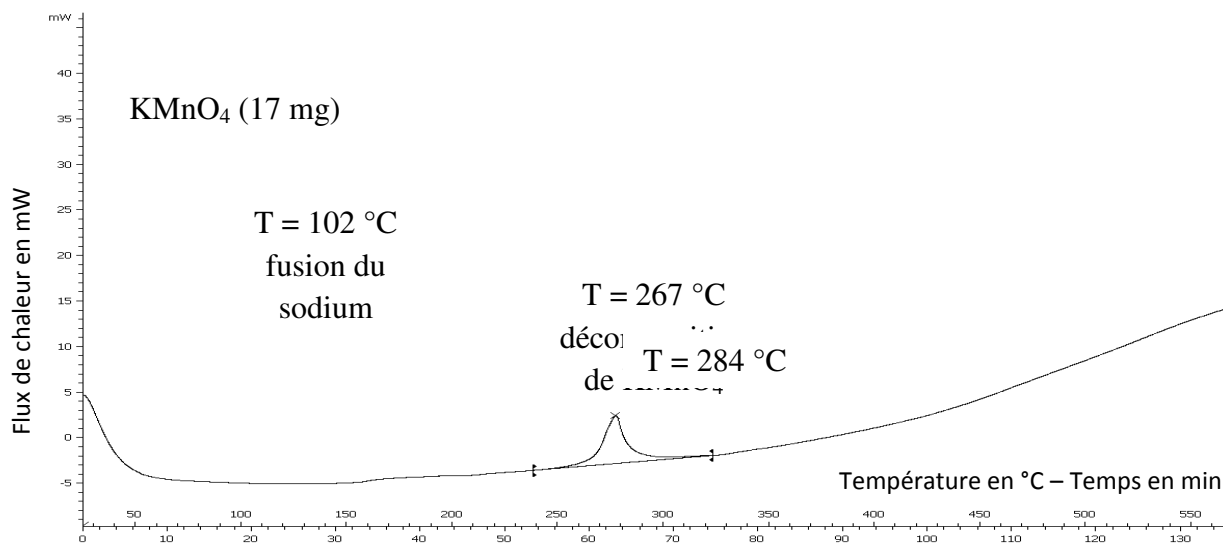
### 3.4.3. Résultats et interprétation

Nous allons mener dans ce paragraphe une étude calorimétrique sur chaque sel étudié afin d'observer leur réactivité avec le sodium.

◇ Permanganate de potassium

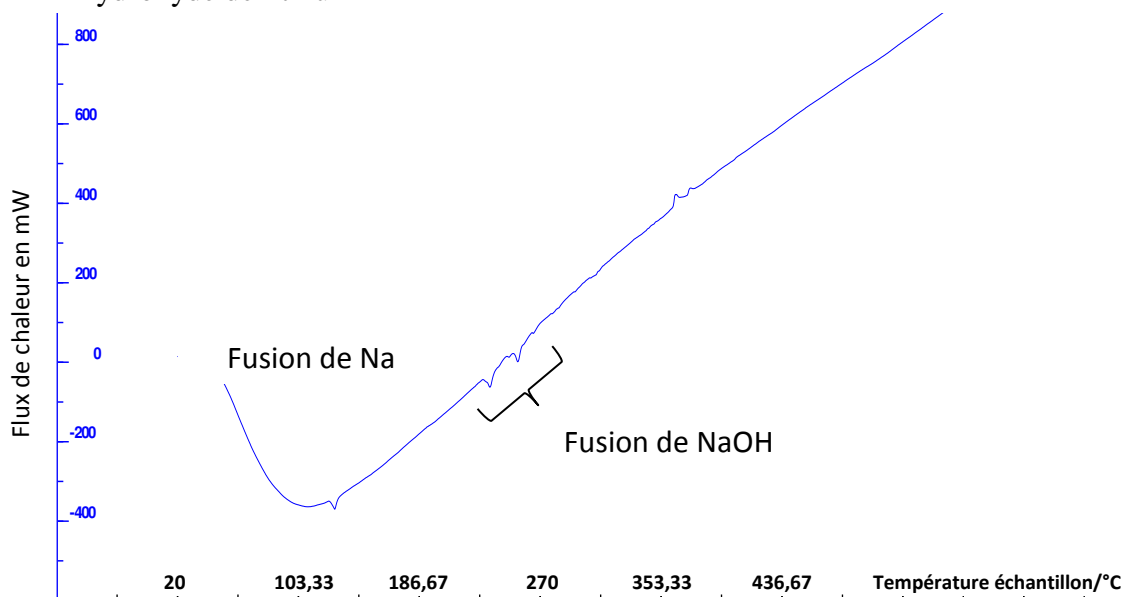
Un pic de grande amplitude est observé pour la réaction sodium- $\text{KMnO}_4$ , (cf. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Le premier pic que l'on observe correspond à la fusion du sodium. On le retrouvera sur tous les thermogrammes d'échantillons possédant du sodium. Le

second pic correspond à une réaction entre le sodium et le permanganate de potassium ainsi qu'au permanganate de potassium seul comme on peut le voir sur la Figure 20.



On constate que la température à laquelle a lieu la réaction est la même que la température de décomposition du permanganate de potassium. Il est possible que la décomposition de  $\text{KMnO}_4$ , entraînant un dégagement de chaleur, initie la réaction entre  $\text{KMnO}_4$  et Na.

#### ◇ Hydroxyde de lithium



On constate un pic endothermique vers 270 °C. On aurait potentiellement une réaction de l'hydroxyde de lithium avec le sodium sans effet thermique, puis fusion de l'hydroxyde de sodium.

◇ Acétate de lithium

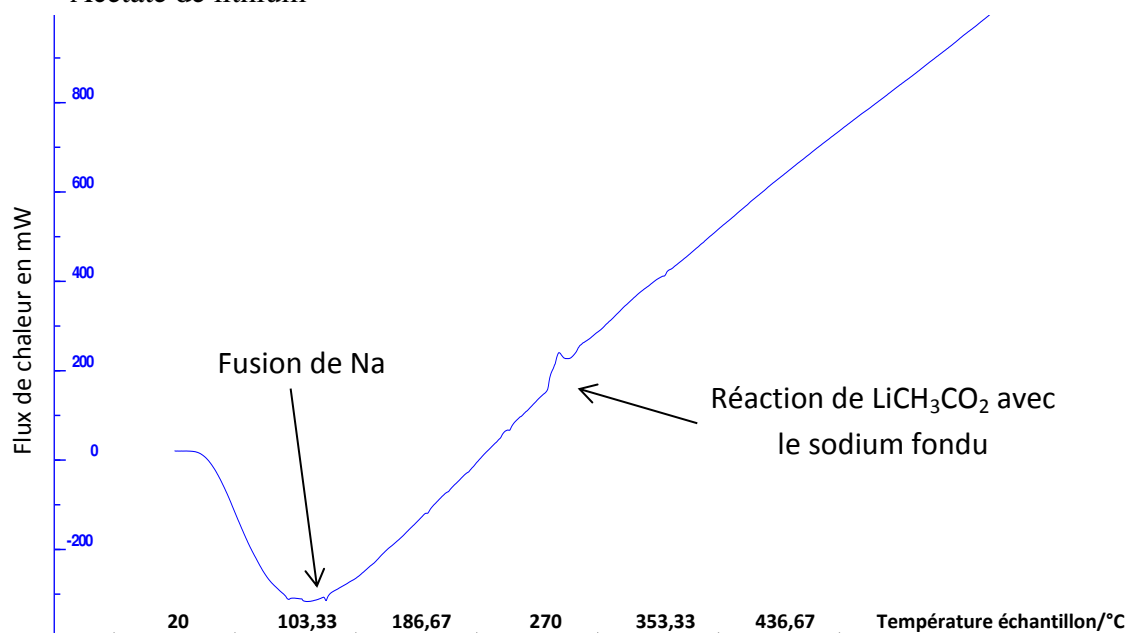


Figure 22 - Thermogramme  $\text{LiCH}_3\text{CO}_3$  (102 mg) + Na (58 mg), Setaram

On observe un pic exothermique qui correspond à la réaction avec le sodium, qui se produit juste au moment de la fusion dont la température est de  $T = 286^\circ\text{C}$ .

◇ Citrate de sodium

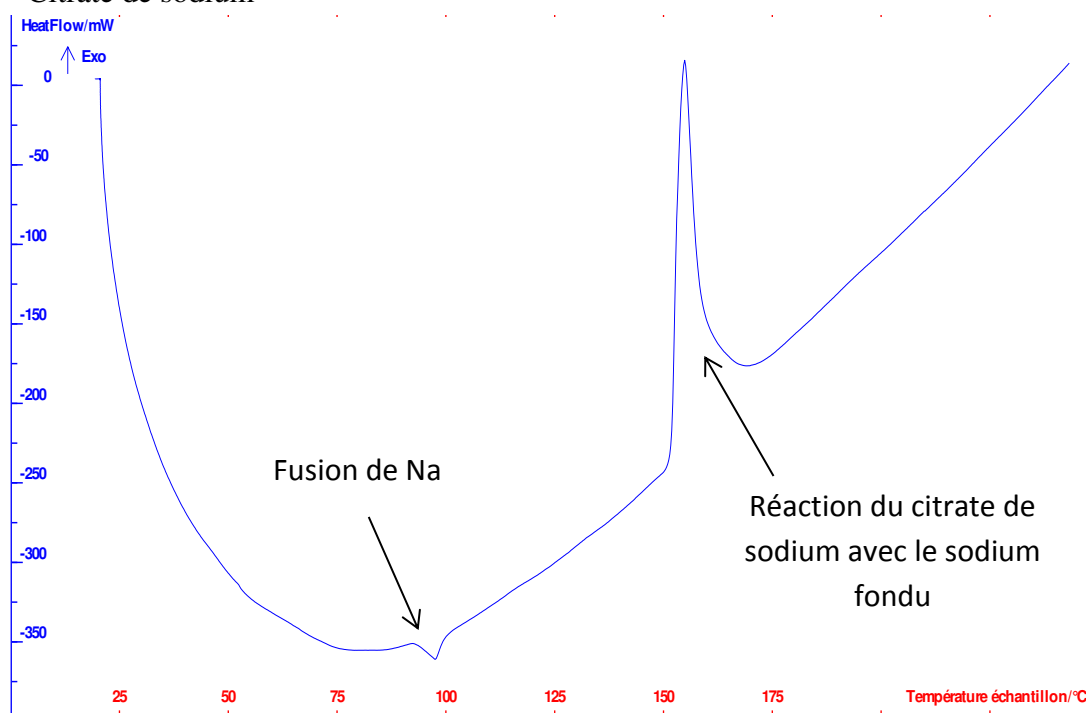


Figure 23 - Thermogramme  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{CO}_2)_3$  (102 mg) + Na (34 mg), Setaram

On observe un pic exothermique qui correspond à la réaction avec le sodium, qui se produit juste au moment de la fusion dont la température est de  $T = 150^\circ\text{C}$ .

◇ Hydroxyde de sodium

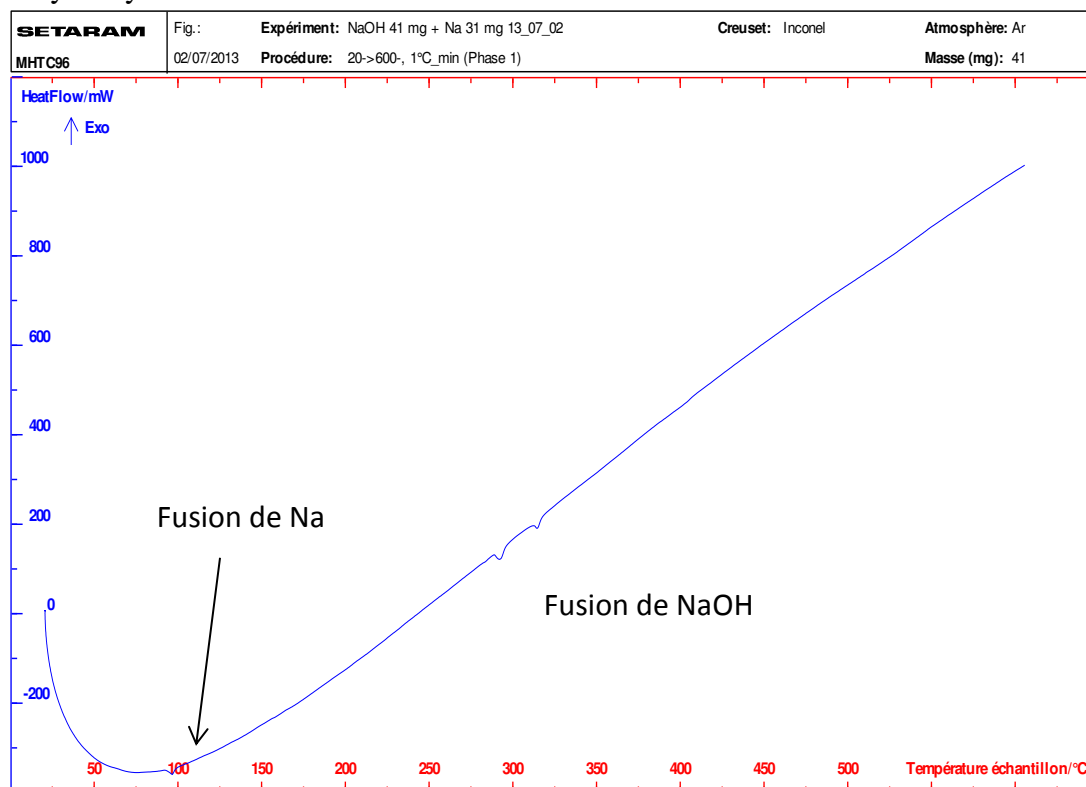


Figure 24 - Thermogramme NaOH (41 mg) + Na (31 mg), Setaram

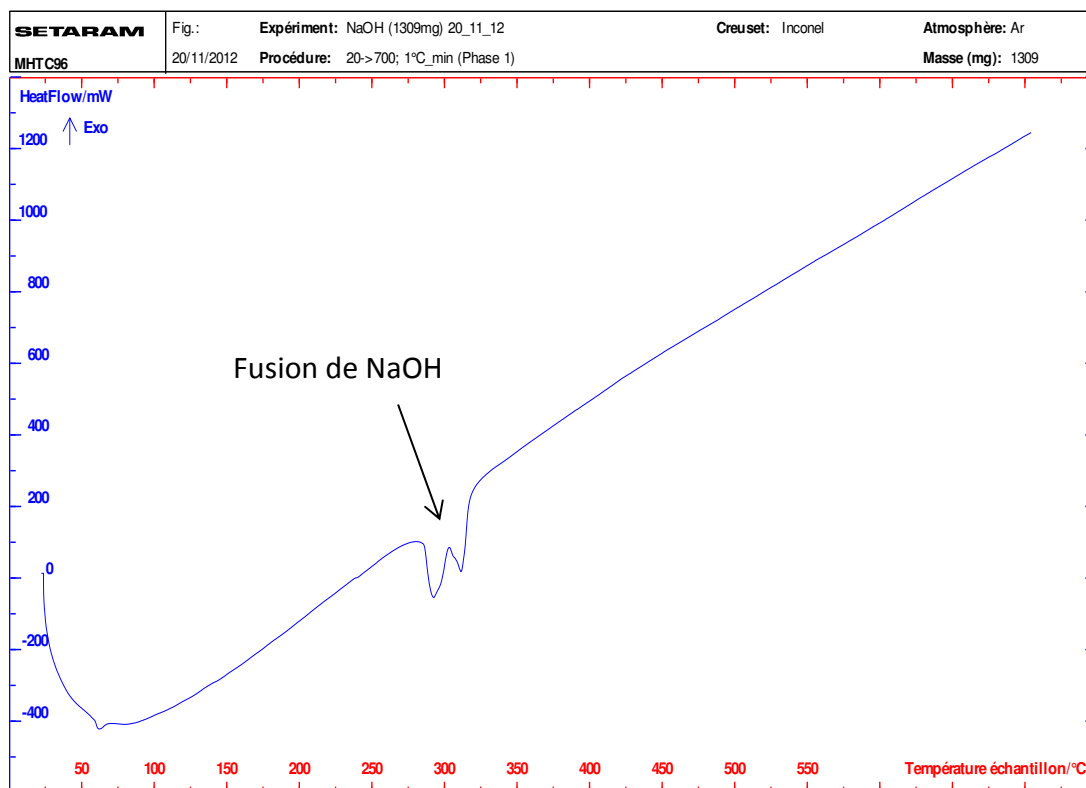


Figure 25 - Thermogramme NaOH seul (1309 mg), Setaram

On observe la fusion de la soude vers 300 °C.



◇ Acétate de sodium

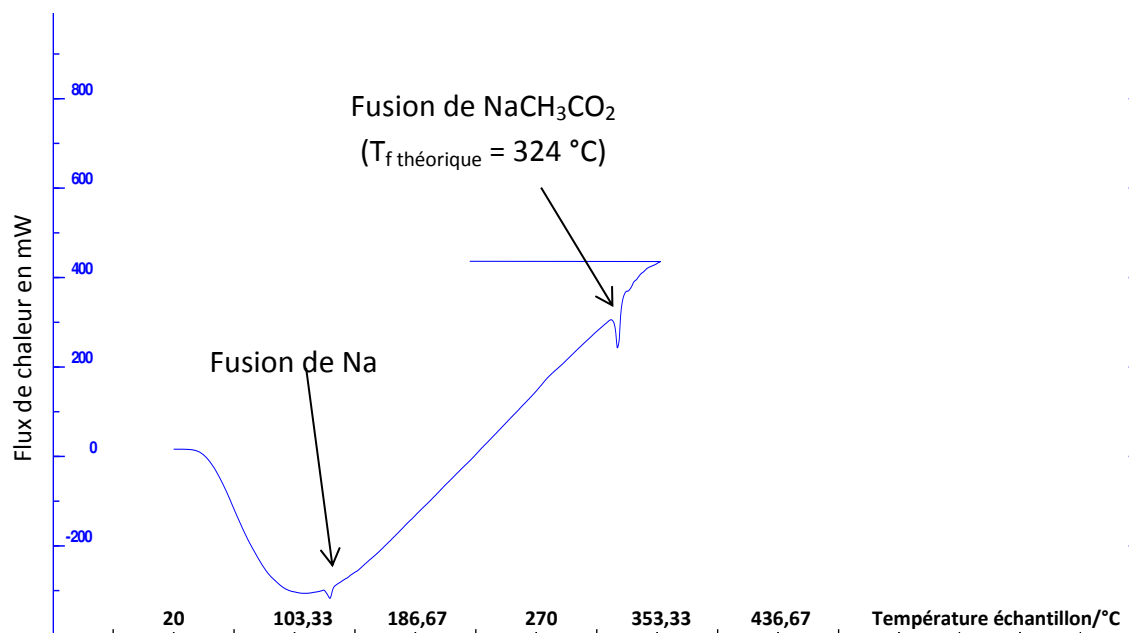


Figure 26 - Thermogramme NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (147 mg) + Na (53 mg)

On observe la fusion de l'acétate de sodium vers 350 °C.

◇ Carbonate de potassium

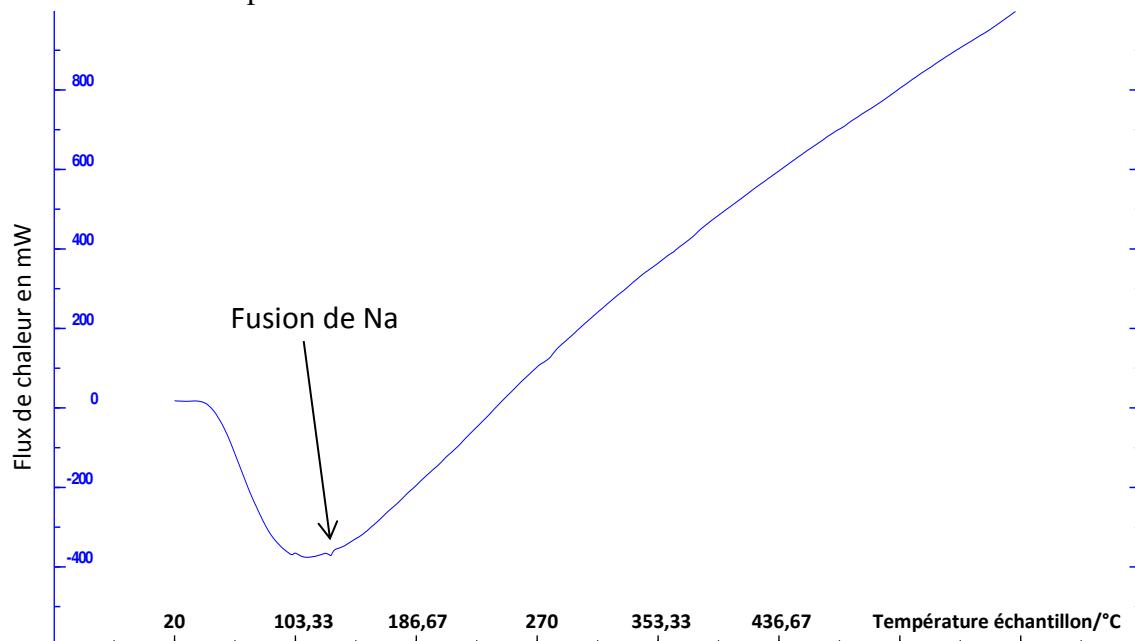


Figure 27 - Thermogramme K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (202 mg) + Na (33 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du carbonate de potassium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Chlorure de lithium

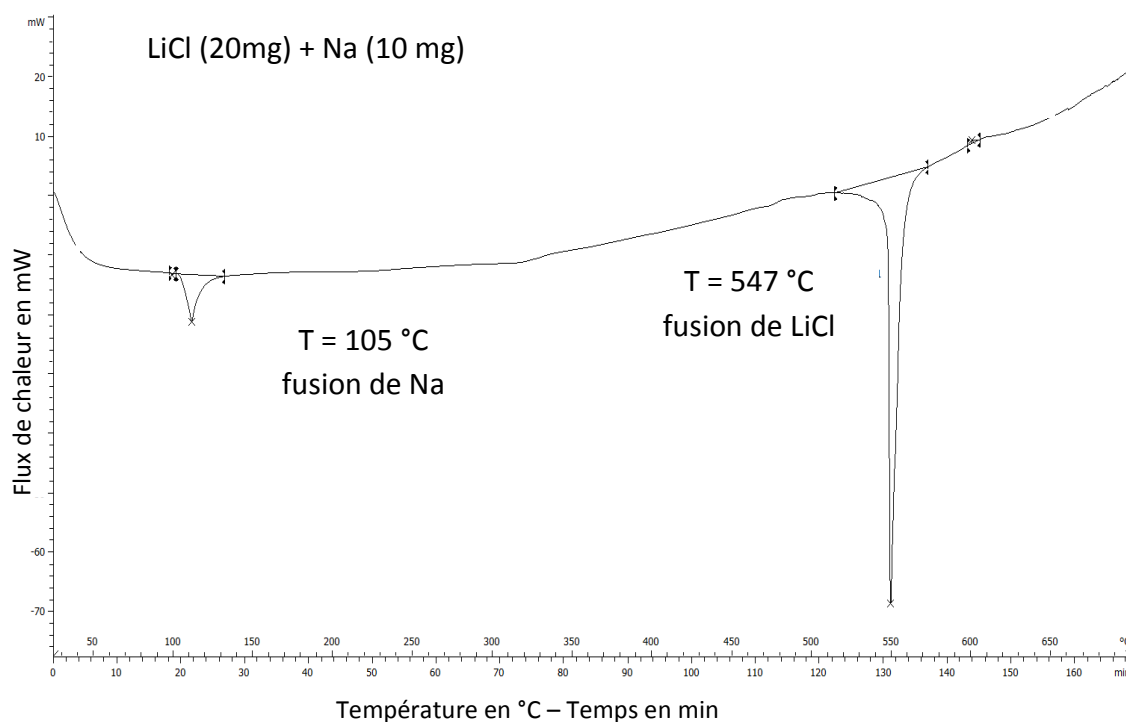


Figure 28 - Thermogramme LiCl (20 mg) + Na (10 mg), Mettler

On observe la fusion du lithium à 547 °C.

◇ Chlorure de sodium

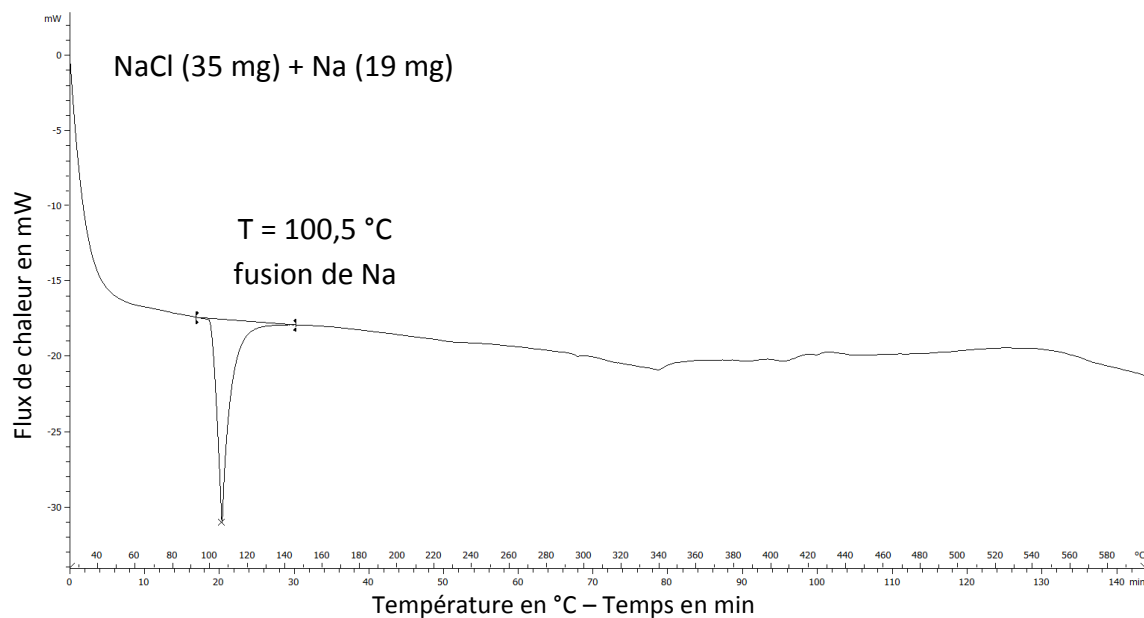


Figure 29 - Thermogramme NaCl (35 mg) + Na (19 mg), Mettler

On n'observe aucune réaction du chlorure de sodium avec le sodium en fonction de la température.

On constate sur les thermogrammes ci-dessus et cf. Annexe 1, que certains sels ne réagissent pas avec le sodium. Cela permet donc de tester ces sels en solution en présence de sodium sans s'attendre à une réaction concurrente à la RSE faisant intervenir le sel.

Tous les « sels » n'ont pas été testés à l'aide de la calorimétrie, en particulier les sels que nous n'avons pas pu acheter sous forme solide tels que : le chlorure de fer III, l'acide chlorhydrique...

# Chapitre 4

---

## Exploitation des résultats

### 4.1. Résultats des essais en pression

Lors des essais en pression on observe un pic de pression<sup>7</sup>. Pour comparer l'influence des différents sels, nous allons comparer l'amplitude du pic, mais aussi le temps au bout duquel le pic apparaît<sup>8</sup>.

La pression tend sur toutes les courbes vers 0,4 bar relatif pour une quantité de sodium de 2 g.

En considérant le gaz comme parfait on a  $PV = nRT$  avec  $n$  : le nombre de moles de dihydrogène formé,  $R$  : la constante des gaz parfaits,  $T$  : la température en K et  $V$  : le volume libre du réacteur en m<sup>3</sup>.

Le réacteur a un volume de 3,5 L, et on utilise des solutions de 700 mL. Le volume libre est ainsi de 2,8 L.



La masse de sodium est de 2 grammes environ. Ce qui correspond à :  $n = \frac{m}{M} = \frac{2}{23} = 0,09 \text{ mol}$ . Il y a donc formation de 0,045 mol de dihydrogène (0,09/2).

Donc, en considérant l'hypothèse du gaz parfait, la surpression liée à la formation de dihydrogène lors de la réaction sodium - eau, à 30 °C dans un volume libre de 2,8 L pour 2 grammes de sodium, est de :

$$P = \frac{0,045 \times 8,314 \times (273 + 30)}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 40486 \text{ Pa} = 0,4 \text{ bar}$$

Néanmoins, au vu des aléas expérimentaux rencontrés, comme, notamment, des hétérogénéités de température entre la solution et d'autre parties du réacteur, une variation de la pression initiale pour les différents essais ou des problèmes de petites fuites, en particulier au niveau de la vanne de vidange de la solution, les valeurs de pression finale ne sont pas toujours constantes et proches de 0,3 à 0,4 bar suivant la masse de sodium mise en œuvre (1,6 à 2 g). La valeur absolue de la pression finale ne sera donc pas exploitée.

Il est à noter également que l'interprétation s'appuie également sur les films vidéo, qui ne sont pas présentables dans ce rapport écrit.

---

<sup>7</sup> Les mesures de pression sont indiquées en bar par rapport à la pression atmosphérique.

<sup>8</sup> Les mesures de pression commencent dès le début de la descente du vérin, il faut donc soustraire les 2 premières secondes environ pour connaître la durée pendant laquelle le sodium est immergé avant l'explosion si il elle se présente.

#### 4.1.1. Eau pure

Les essais montrent qu'avec un morceau de sodium de l'ordre de 2 grammes, cf. Figure 30, le pic de pression est observé au bout de 8 secondes environ à une température de 30 °C. Le pic de pression dans le réacteur est alors de l'ordre de 1,5 à 2,5 bar relatif.

Dans tous les cas, on observe sur la vidéo un phénomène « d'explosion » qui intervient au moment du pic de pression.

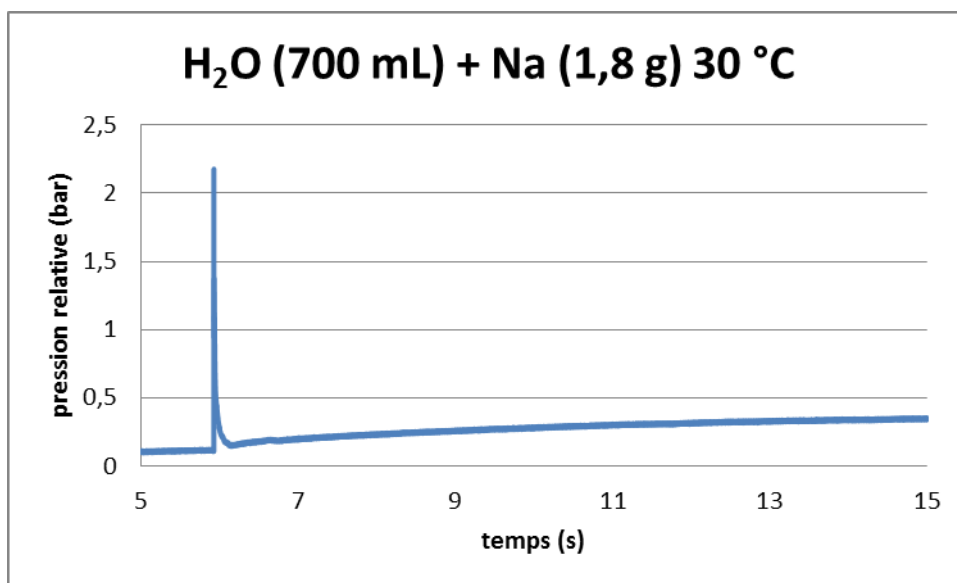


Figure 30 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution eau pure, masse Na 1,8 g

En chauffant l'eau à 60 °C, la RSE est également plus rapide qu'à 30 °C, le pic de pression apparaît plus vite qu'à 30 °C et est du même ordre de grandeur. On remarque par contre à la vidéo une explosion plus importante.

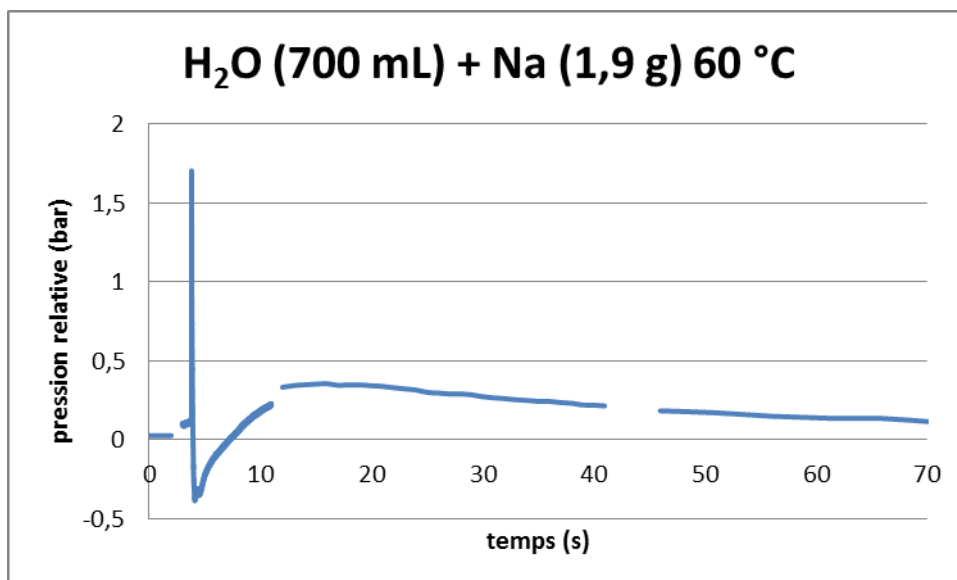


Figure 31 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution eau pure 60 °C, masse Na 1,9 g

Le fait de chauffer la solution revient à « l'acidifier ». Pour vérifier cet effet, des solutions à très faible teneur en acide ont été utilisées.

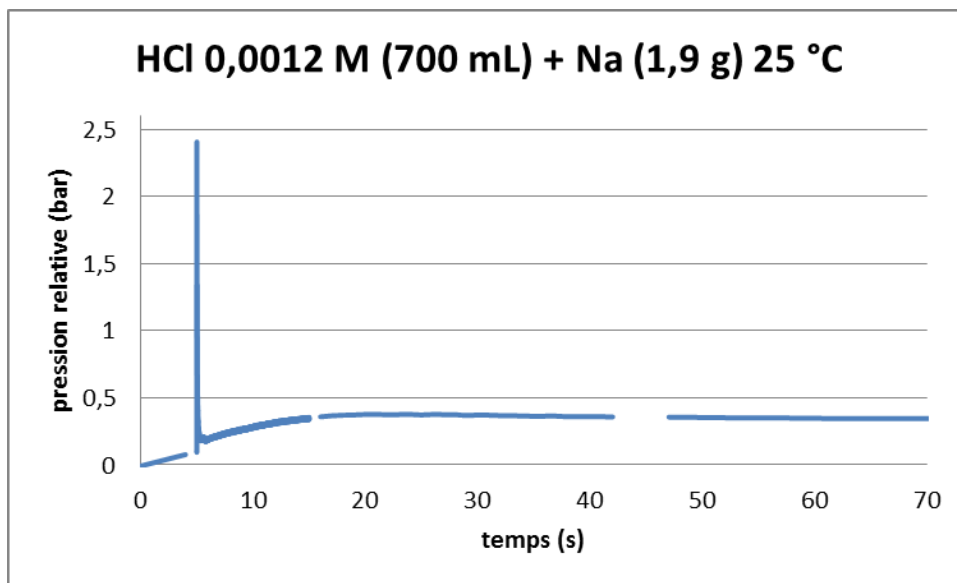


Figure 32 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acide chlorhydrique 0,0012 M, masse Na 1,9 g

On constate qu'en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, Figure 32, la RSE est plus rapide et plus intense qu'avec de l'eau pure. Le pic de pression est de l'ordre de 2,5 bar et la réaction est quasi immédiate.

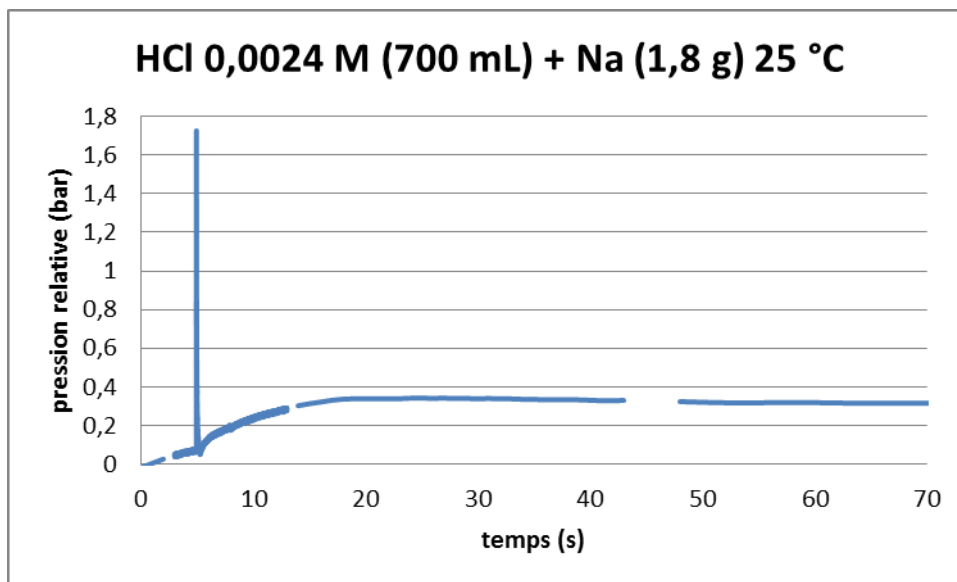


Figure 33 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acide chlorhydrique 0,0024 M, masse Na 1,8 g

## 4.1.2. Série « cation commun »

Cette série d'essais avec un cation commun va nous permettre de comparer l'influence de différents groupements de charge négative sur la RSE :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 4.1.2.1. Cation sodium $\text{Na}^+$

#### 4.1.2.1.1. Hydroxyde de sodium : NaOH

Tout d'abord des essais ont été effectués avec des solutions d'hydroxyde de sodium de  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis en diminuant la concentration. En effet, la solution de  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a été identifiée pour être efficace pour le ralentissement de la vitesse de la RSE et un effet est identifiable à partir d'une concentration de  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [19, 21, 45].

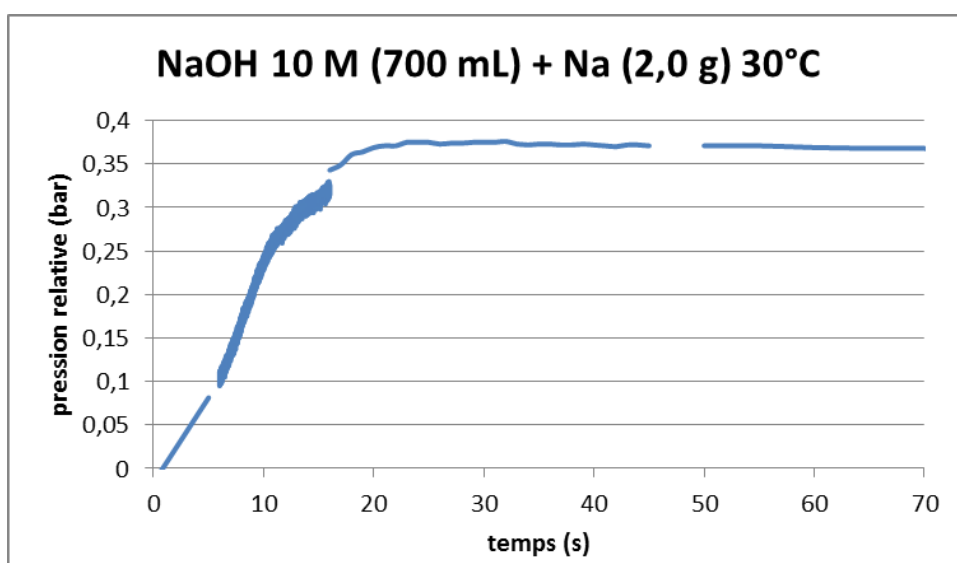


Figure 34 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 10 M, masse Na 2,0 g

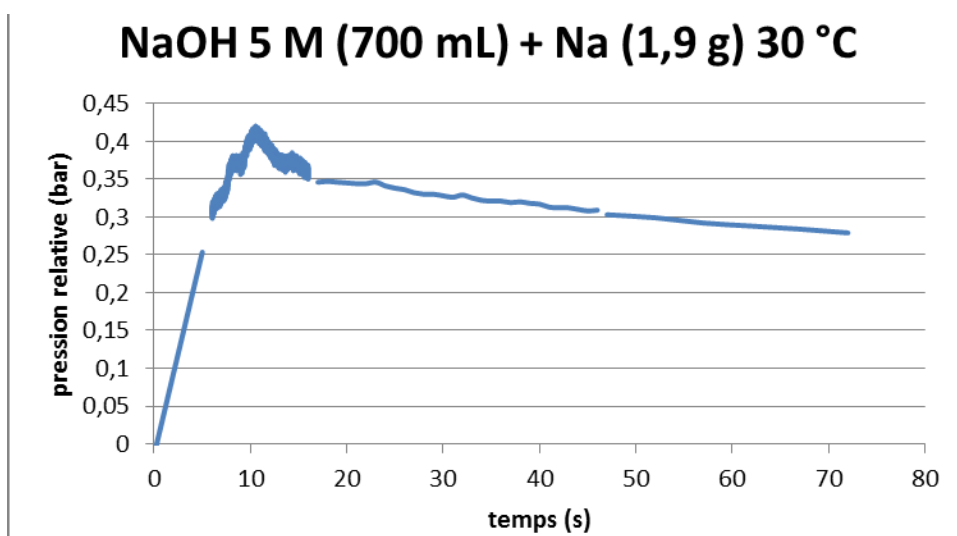


Figure 35 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 5 M, masse Na 1,9 g

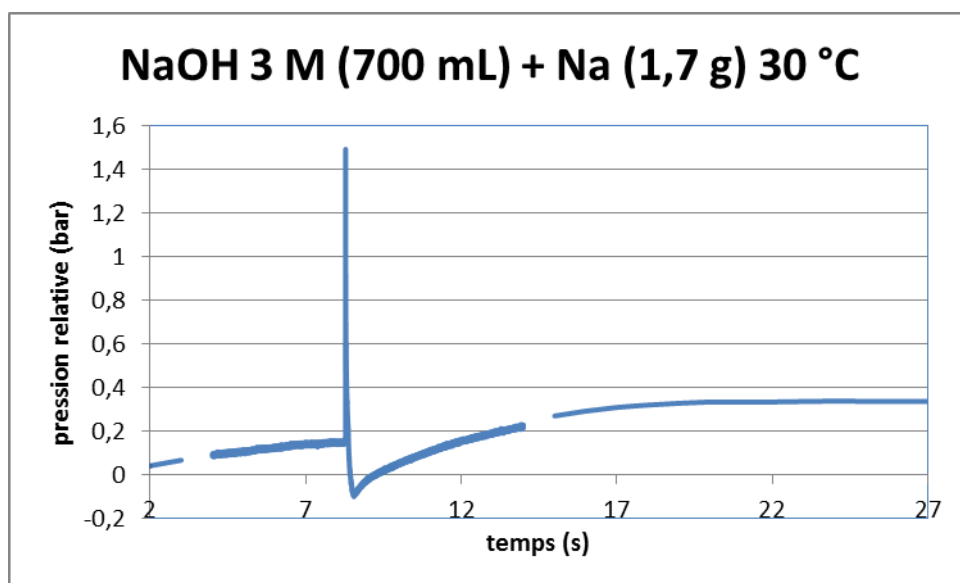


Figure 36 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 3 M, masse Na 1,7 g

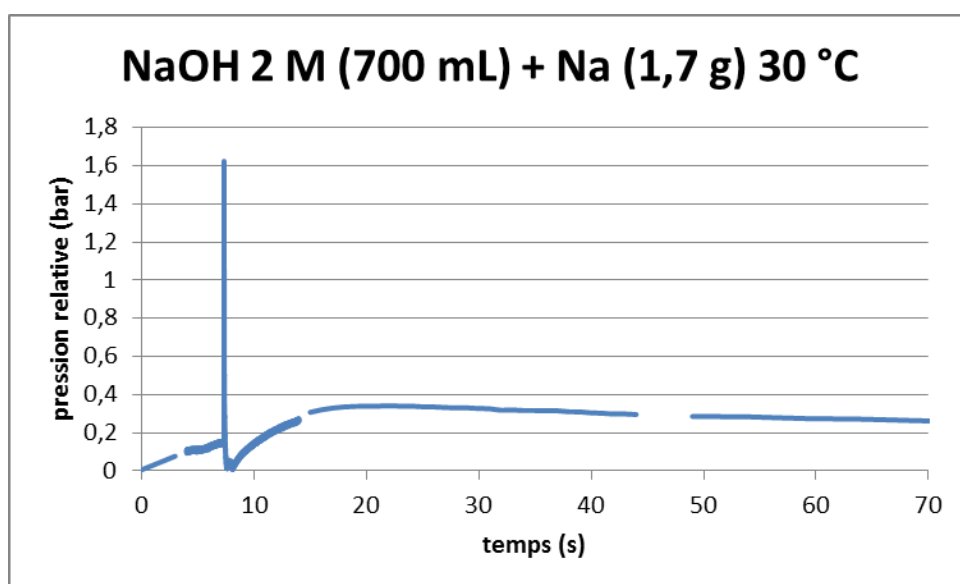


Figure 37 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 2 M, masse Na 1,7 g



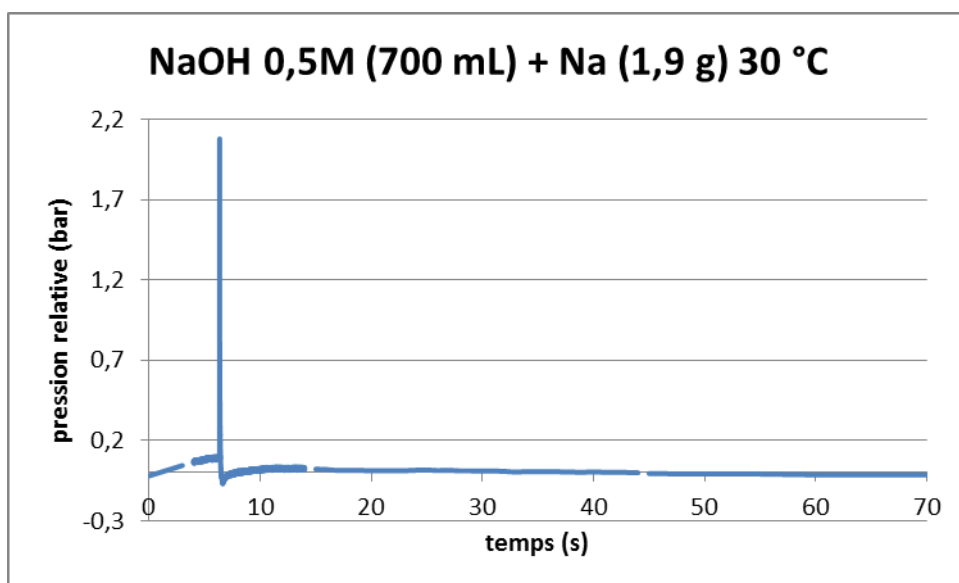


Figure 38 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,5 M, masse Na 1,9 g

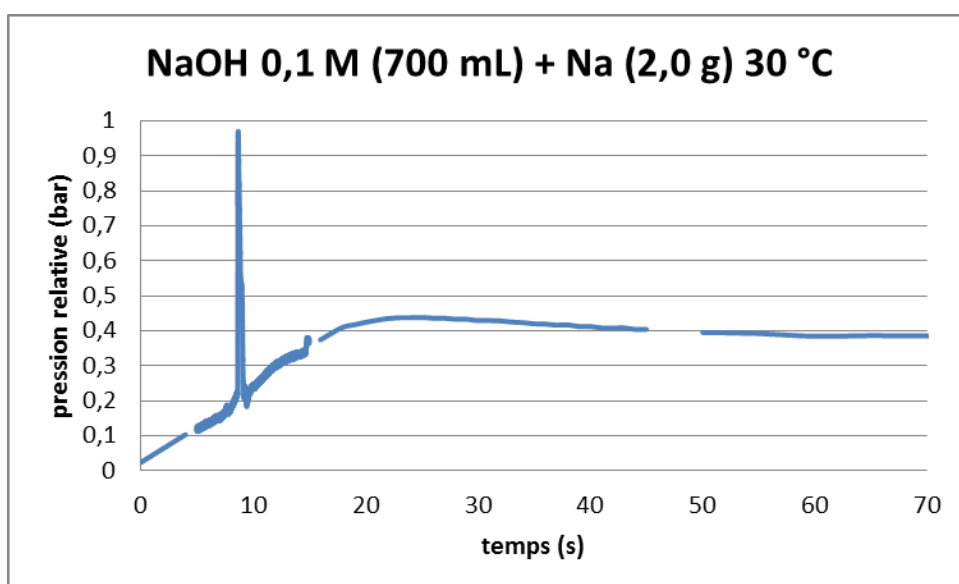


Figure 39 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,1 M, masse Na 2,0 g

Une série d'essais (cf. Figure 34 - Figure 40) a été effectuée avec des solutions d'hydroxyde de sodium de 0,001 à 10 mol·L<sup>-1</sup>. On remarque qu'à partir d'une concentration de 5 mol·L<sup>-1</sup>, cf. Figure 35, la réaction est moins intense. On observe un pic modéré de l'ordre de 0,4 bar. À une concentration de 10 mol·L<sup>-1</sup>, cf. Figure 34, la réaction est beaucoup moins intense, et l'on n'observe plus du tout de pic de pression. Cette observation est confirmée visuellement, sur les films vidéo réalisés.

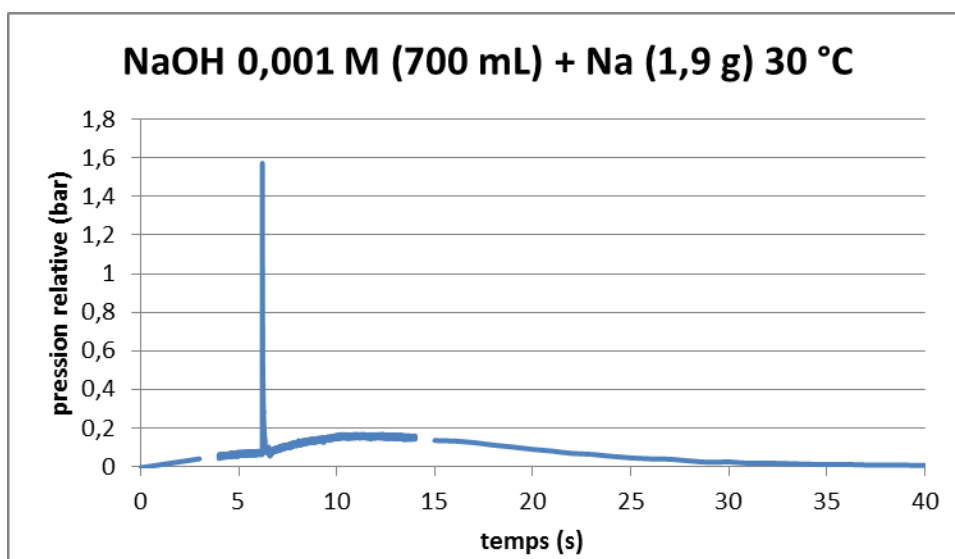


Figure 40 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,001 M, masse Na 1,9 g

#### 4.1.2.1.2. Autres sels de sodium

Pour la suite des essais, la concentration de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a été retenue car une majorité de sel sont solubles à cette concentration. Toutefois, pour les sels qui ne le sont pas, les essais ont été réalisés avec une concentration assez proche de leur limite de solubilité.

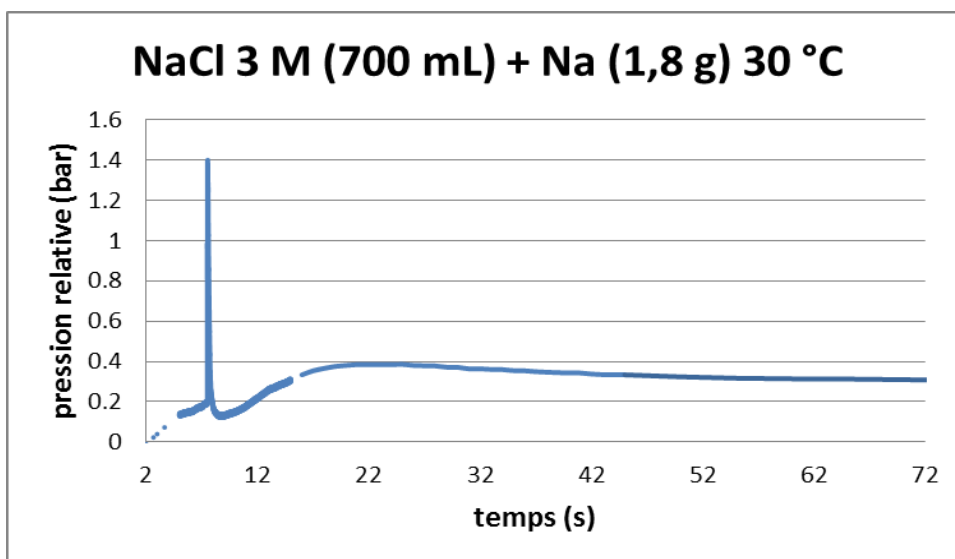


Figure 41 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de sodium 3 M, masse Na 1,8 g

Avec une solution de chlorure de sodium de concentration de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Figure 41, on observe un pic de pression assez important, de l'ordre de 1,5 bar.

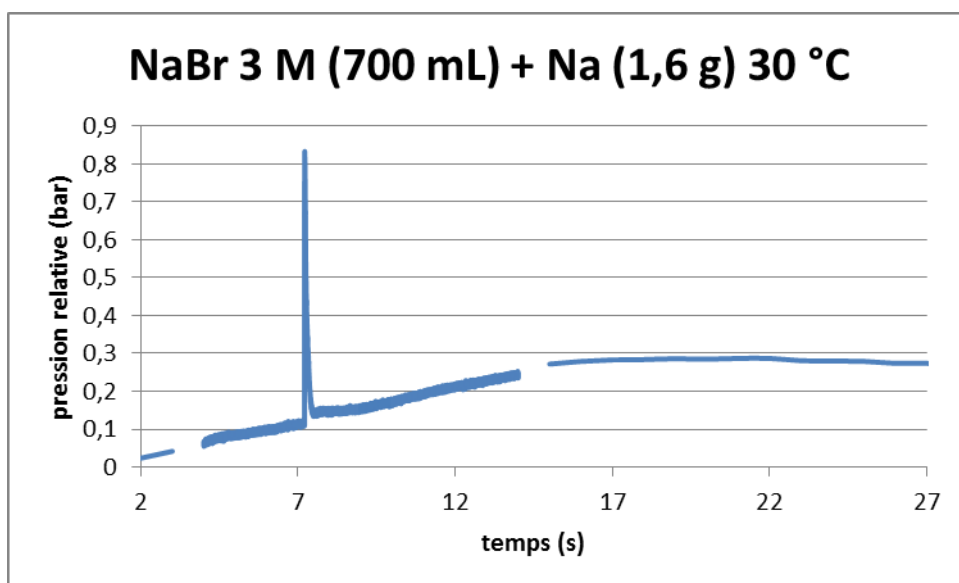


Figure 42 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de sodium 3 M, masse Na 1,6 g

La réaction en solution de bromure de sodium  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cf. Figure 42, est moins intense que la réaction sodium-eau pure mais le pic de pression est tout de même assez important, de l'ordre du bar et également assez resserré. En effet, on observe sur la vidéo une explosion assez intense.

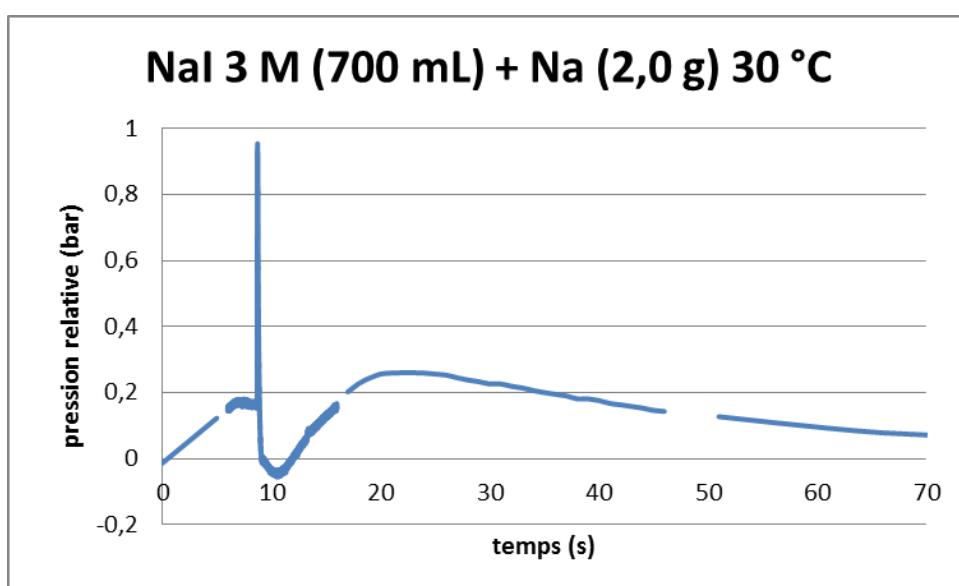


Figure 43 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution iodure de sodium 3 M, masse Na 2,0 g

Le comportement de la solution d'iodure de sodium  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vis-à-vis de la RSE ressemble à celui de la solution de bromure de sodium, cf. Figure 43, avec un pic de pression de l'ordre de 1 bar.

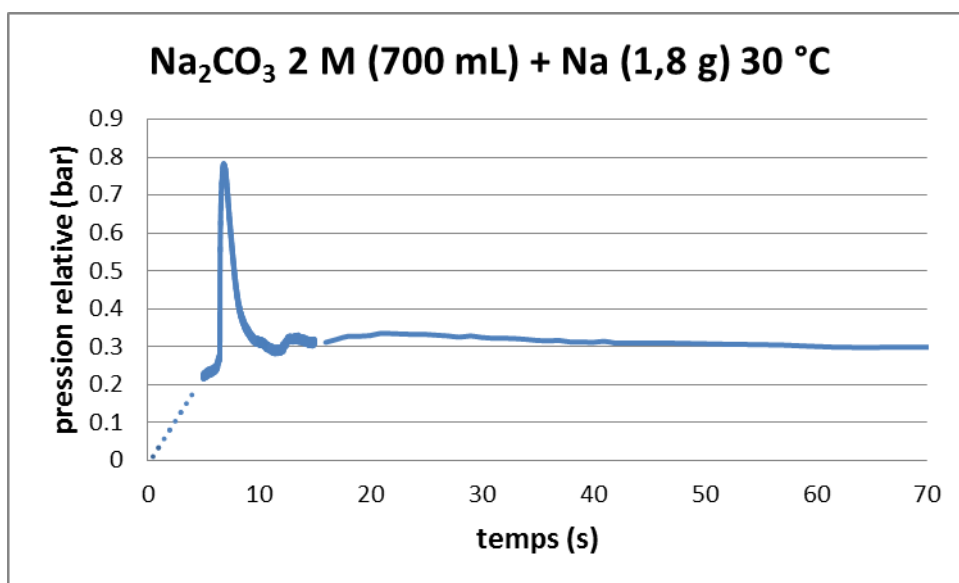


Figure 44 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de sodium 2 M, masse Na 1,8 g

La concentration de la solution de carbonate de sodium a été choisi à 2 mol·L<sup>-1</sup> car la solubilité du carbonate de sodium à 25 °C est de 2,8 mol·L<sup>-1</sup> et dans ce cas la solution ne peut pas être correctement solubilisée.

Cette solution permet une RSE moins intense, cf. Figure 44 par rapport à la RSE en eau pure. Le pic de pression atteint 0,8 bar.

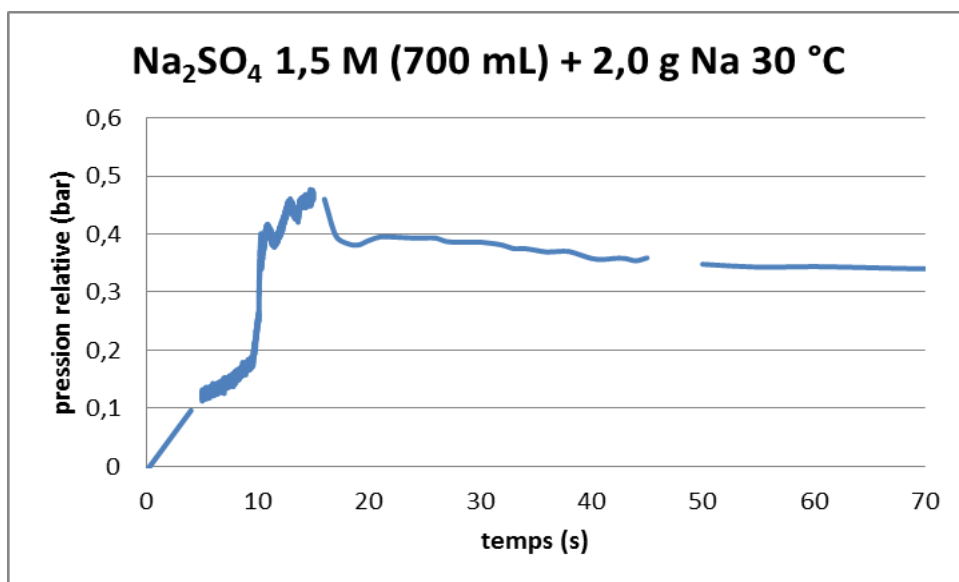


Figure 45 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfate de sodium 1,5 M, masse Na 2,0 g

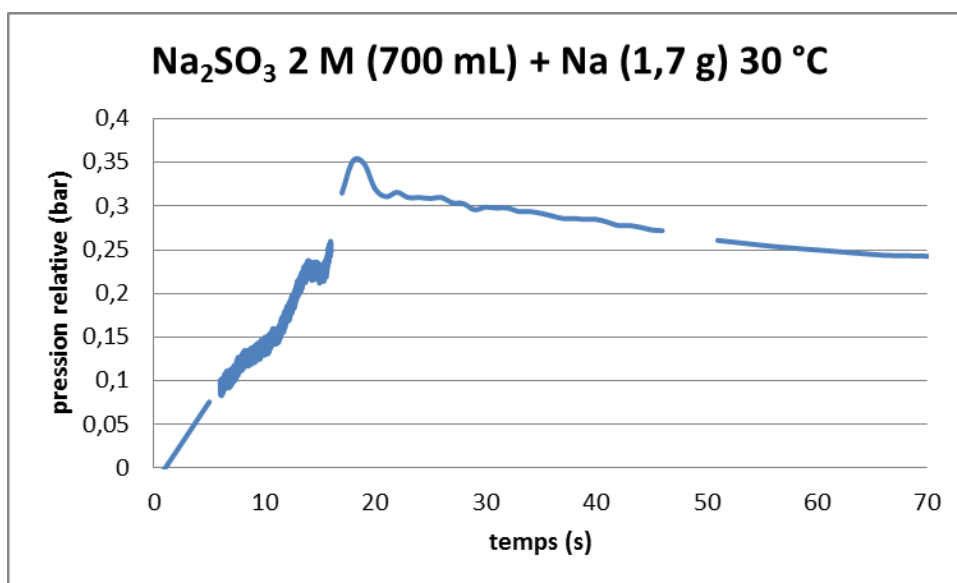


Figure 46 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfite de sodium 2 M, masse Na 1,7 g

Les concentrations des solutions de sulfate et sulfite de sodium ont été déterminées par leurs limites de solubilité qui sont respectivement de 1,9 et 2,6 mol·L<sup>-1</sup>.

Les solutions de sulfate de sodium 1,5 mol·L<sup>-1</sup> et de sulfite de sodium 2 mol·L<sup>-1</sup> sont également des solutions salines qui permettent une diminution de l'intensité de la RSE. On observe cependant un « pic » de pression de l'ordre de 0,5 bar et 0,4 bar, respectivement sur les Figure 45 et Figure 46. A la vidéo, on voit à quel point la cinétique de la réaction est lente, il n'y pas d'explosion.

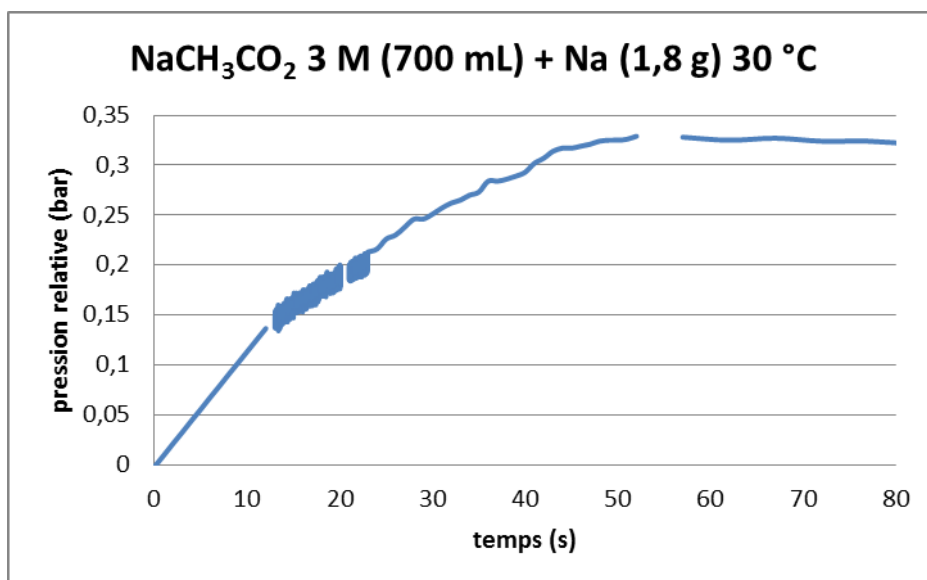
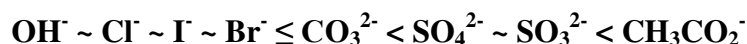


Figure 47 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de sodium 3 M, masse Na 1,8 g

Contrairement aux deux dernières solutions salines, l'acétate de potassium 3 mol·L<sup>-1</sup> permet une diminution de l'intensité de la réaction. Sur la Figure 47, on n'observe pas de pic de

pression mais une montée en pression assez lente conduisant seulement à la surpression liée à la formation de dihydrogène.

La comparaison de la première série des sels permet d'avoir une première idée sur un classement (cf. Tableau 7). On remarque, qu'à concentration donnée  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en sel, l'influence de l'anion se fait dans le sens suivant (qui a le plus grand impact sur la RSE, c'est-à-dire la vitesse de dégradation du sodium la plus rapide à la plus importante influence sur l'intensité de la RSE) :



Sels C = 3 M (ou autre)	NaOH	NaCl	NaI	NaBr	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2 M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,5 M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (2 M)	NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
P <sub>max</sub> (bar)	1,5	1,4	1	0,85	0,8	0,5	0,35	0,35 augmentation progressive

Tableau 7 - Récapitulatif des résultats des sels de cation sodium

#### 4.1.2.1. Cation potassium K<sup>+</sup>

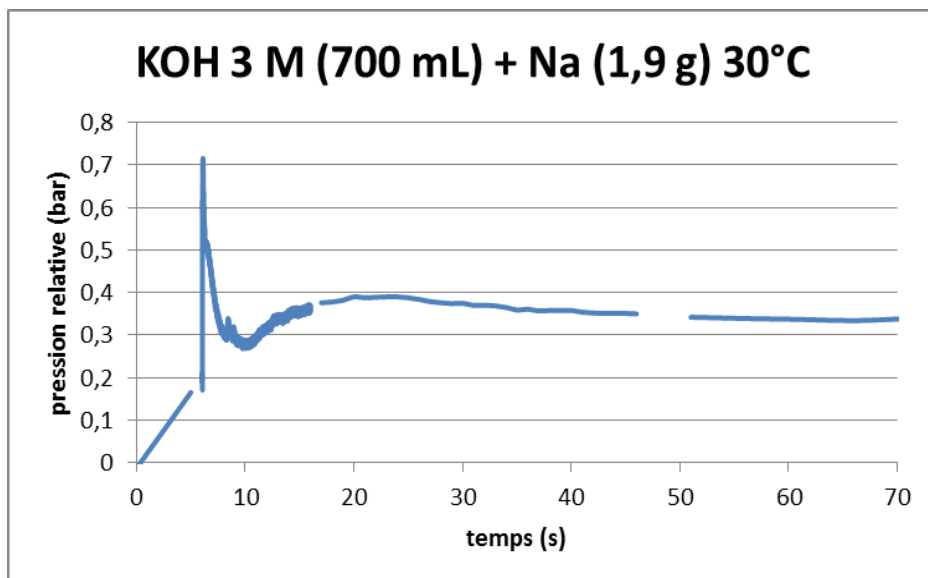


Figure 48 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de potassium 3 M, masse Na 1,9 g

Avec une solution d'hydroxyde de potassium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le pic de pression obtenu lors de la RSE est de l'ordre de 0,7 bar.

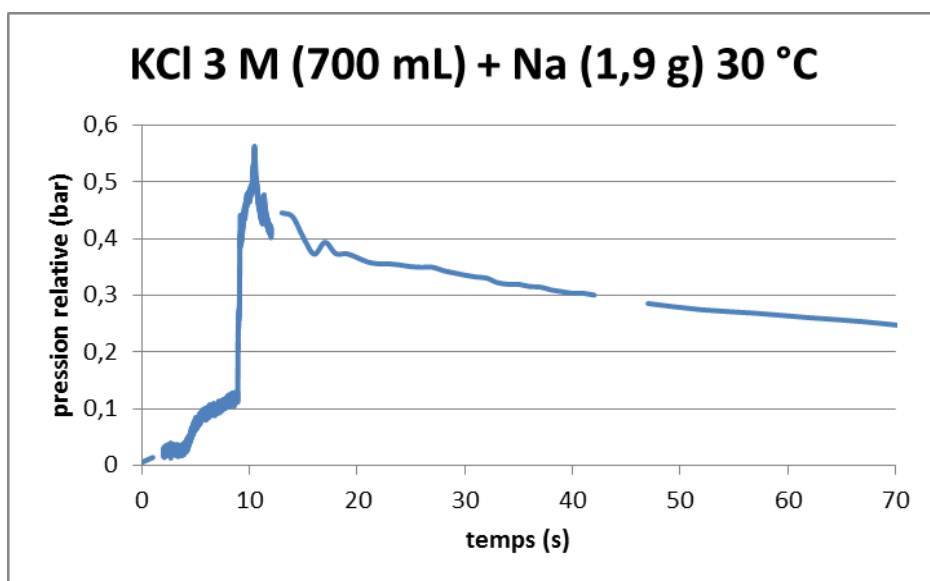


Figure 49 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de potassium 3 M, masse Na 1,9 g

Avec une solution de chlorure de potassium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , lors de la RSE, on observe un pic de pression de l'ordre de 0,6 bar avec une montée en pression rapide. On observe une fuite de pression sur cet essai, en effet la pression continue à diminuer en dessous de 0,25 bar.

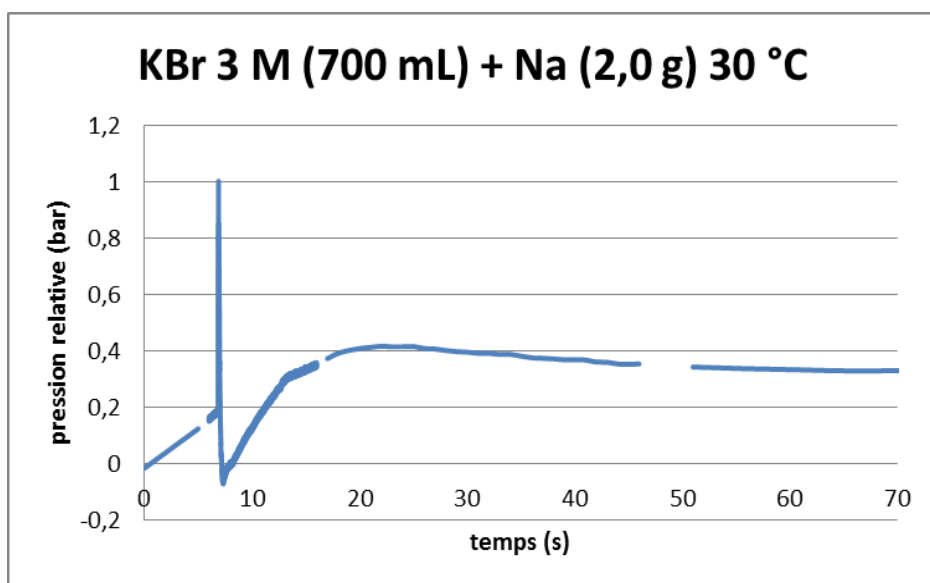


Figure 50 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de potassium 3 M, masse Na 2,0 g

En remplaçant la solution par une solution de bromure de potassium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le pic de pression atteint 1 bar. On remarque également qu'avec cette dernière solution saline, la réaction est très intense, on observe en effet des pressions négatives juste après le pic de pression.

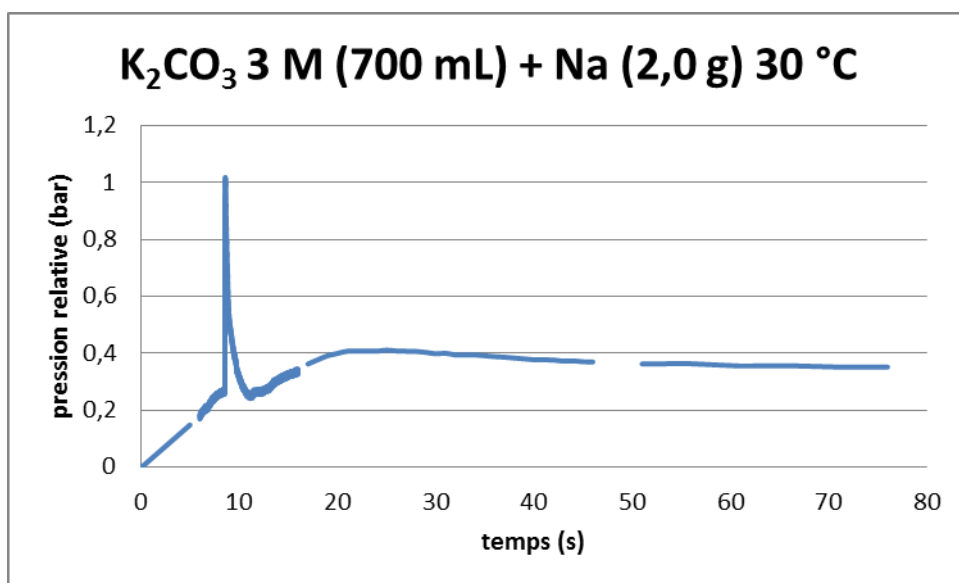


Figure 51 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de potassium 3 M, masse Na 2,0 g

Lors de la RSE avec une solution de carbonate de potassium 3 mol·L<sup>-1</sup>, on observe un pic de pression d'environ 1 bar au bout d'une dizaine de secondes. La réaction reste assez intense.

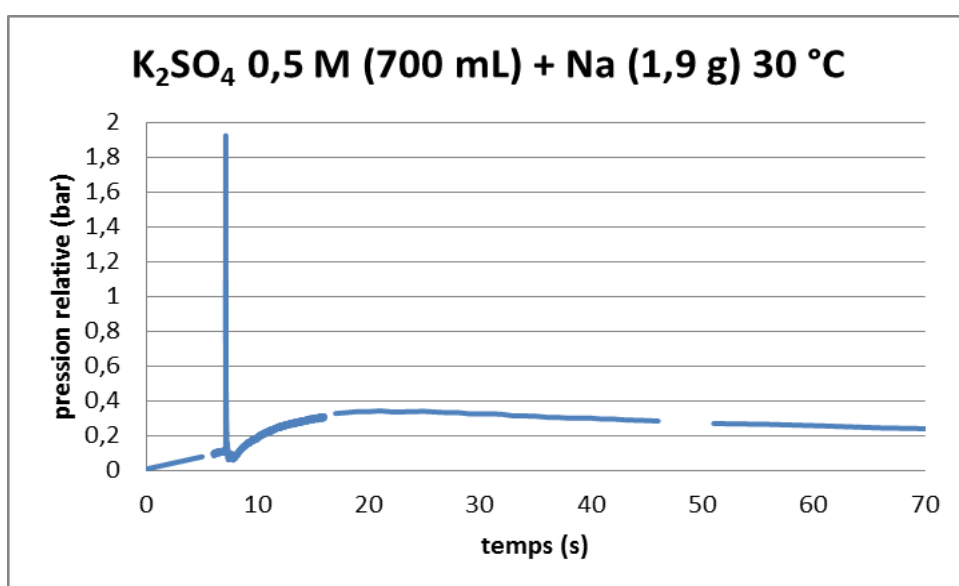


Figure 52 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfate de potassium 0,5 M, masse Na 1,9 g

Contrairement aux solutions précédentes, la solution de sulfate de potassium 0,5 mol·L<sup>-1</sup> n'est pas envisageable pour le lavage des assemblages de combustible issus des RNR-Na. En effet, le pic de pression est très important, de l'ordre de 1,9 bar et ce très rapidement après la mise en contact du sodium avec l'eau, cf. Figure 52. Ce sel n'a pas été testé à 3 mol·L<sup>-1</sup>, sa solubilité dans l'eau à 25 °C étant de 0,7 mol·L<sup>-1</sup>.



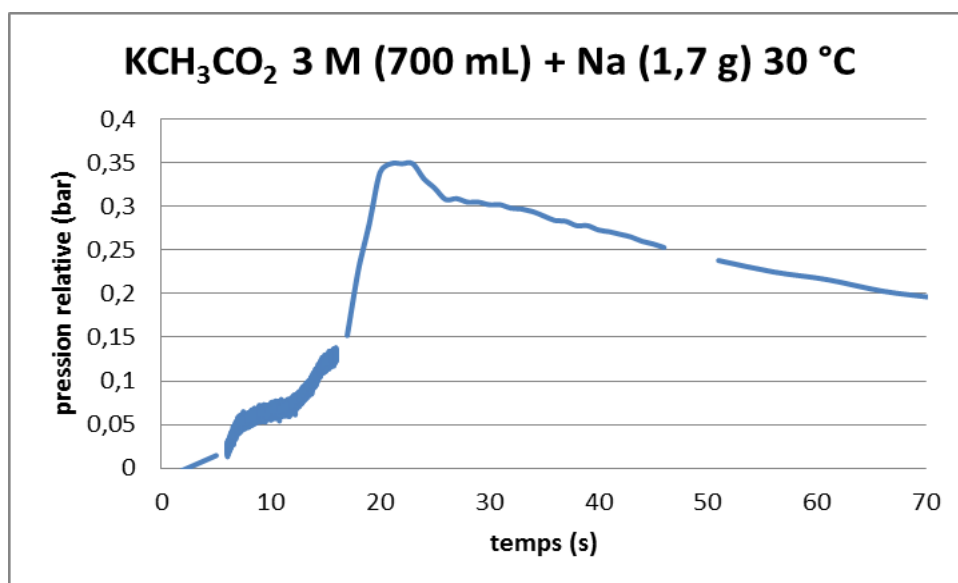
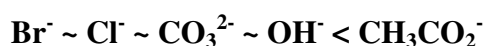


Figure 53 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de potassium 3 M, masse Na 1,7 g

En regardant la vidéo, on remarque que la solution d'acétate de potassium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  permet de diminuer la cinétique de la RSE. En effet, on observe une réaction lente, le sodium disparaît petit à petit et il n'y a pas d'explosion. Malgré la fuite lors de la réaction, on note une faible montée en pression sur la Figure 53.

Pour conclure sur la série des sels de cation potassium  $\text{K}^+$ , on remarque, qu'à concentration donnée  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en sel (cf. Tableau 8), l'influence de l'anion se fait dans le sens suivant (qui a le plus gros impact sur la RSE, c'est-à-dire la vitesse de dégradation du sodium la plus lente à la plus petite influence sur l'intensité de la RSE) :



Sels C = 3 M	KOH	KCl	KBr	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
P <sub>max</sub> (bar)	0,7	0,6	1	1	0,35

Tableau 8 - Récapitulatif des résultats des sels de cation potassium

Pour ce qui concerne la solution de sulfate de potassium, elle n'a pu être testée que pour une concentration de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , car sa solubilité dans l'eau est de seulement  $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, le comportement du sel n'est pas satisfaisant par rapport à la RSE.

#### 4.1.2.2. Cation lithium $\text{Li}^+$

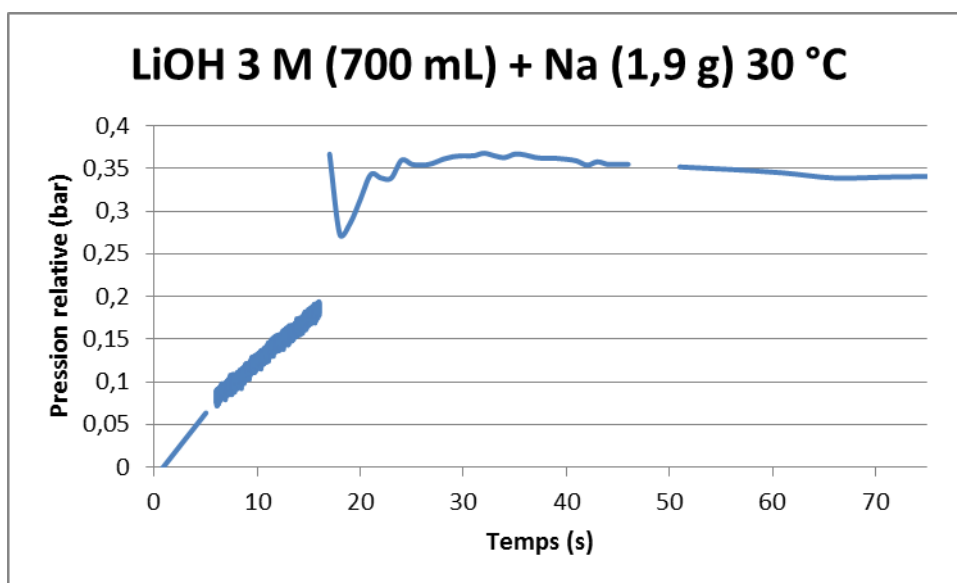


Figure 54 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de lithium 3 M, masse Na 1,9 g

Les vidéos des essais avec une solution d'hydroxyde de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  permettent de dire que cette dernière diminue la cinétique de la RSE. Sur la courbe de la pression en fonction du temps au cours de la RSE, on constate une montée en pression, on ne peut pas définir le maximum de pression, mais on peut penser qu'il n'est pas supérieur à 0,4 bar, cf. Figure 54.

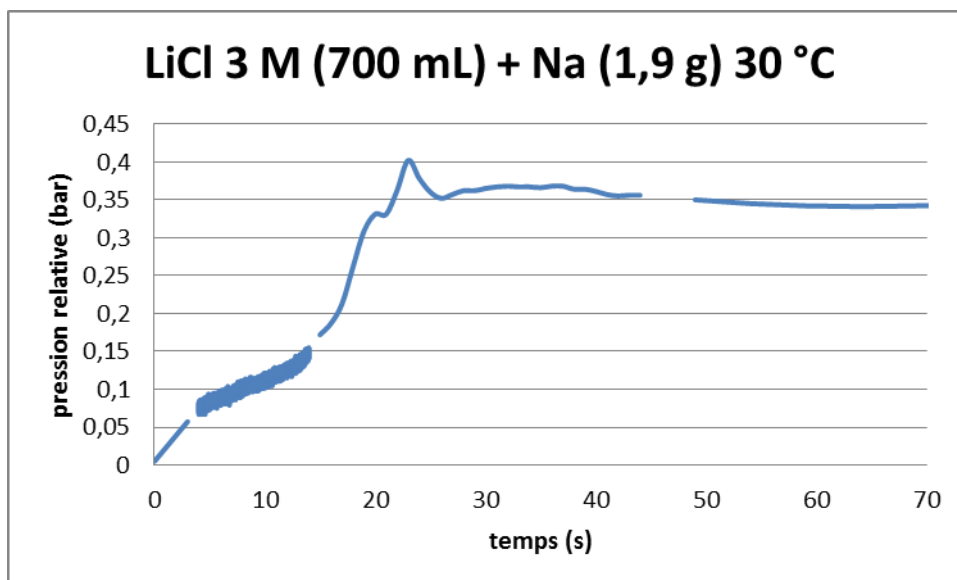


Figure 55 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de lithium 3 M, masse Na 1,9 g

La solution de chlorure de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  paraît assez efficace pour diminuer l'intensité de la RSE. On observe sur la Figure 55 un tout petit pic de pression, et la pression ne monte que jusque 0,4 bar.

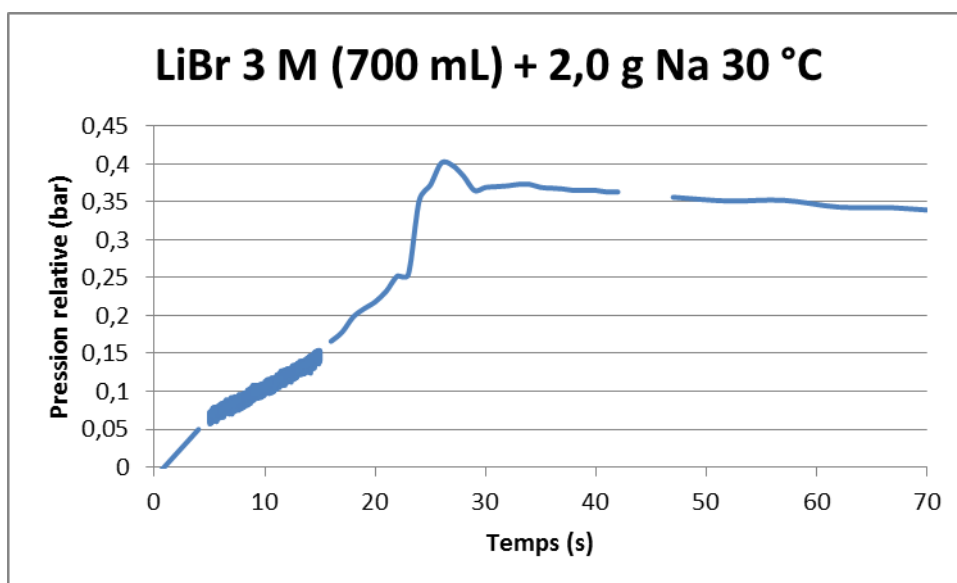


Figure 56 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de lithium 3 M, masse Na 2,0 g

La solution de bromure de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , cf. Figure 56, semble aussi efficace que la solution d'hydroxyde de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . De plus, la pression s'accroît moins vite, ce qui est plus intéressant pour le lavage des assemblages.

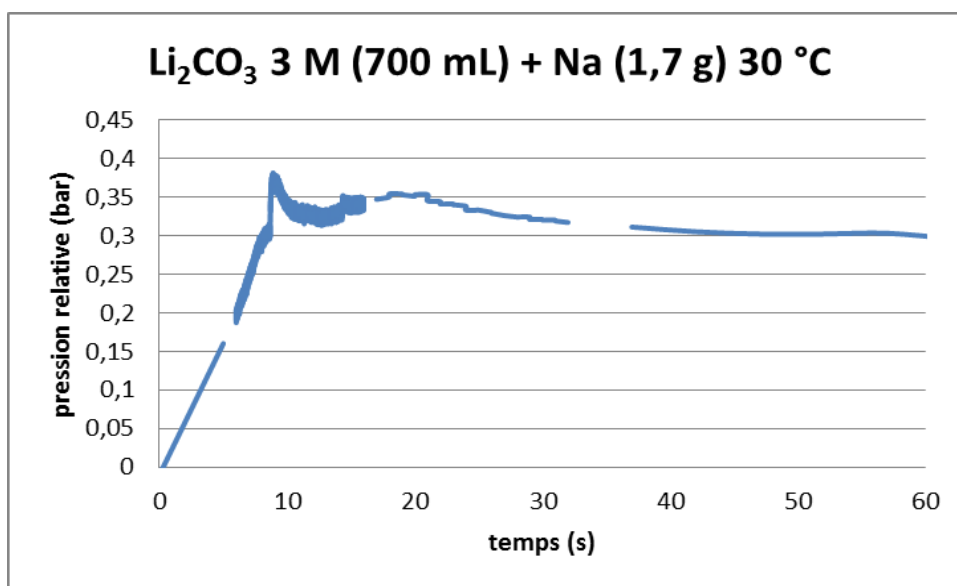


Figure 57 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de lithium 3 M, masse Na 1,7 g

La solution de carbonate de lithium à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  semble également être une bonne solution pour diminuer la cinétique de la RSE. La montée en pression est plus rapide qu'avec une solution d'acétate de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mais sans pic de pression. La pression maximale observée sur la Figure 57 est de l'ordre de 0,4 bar.

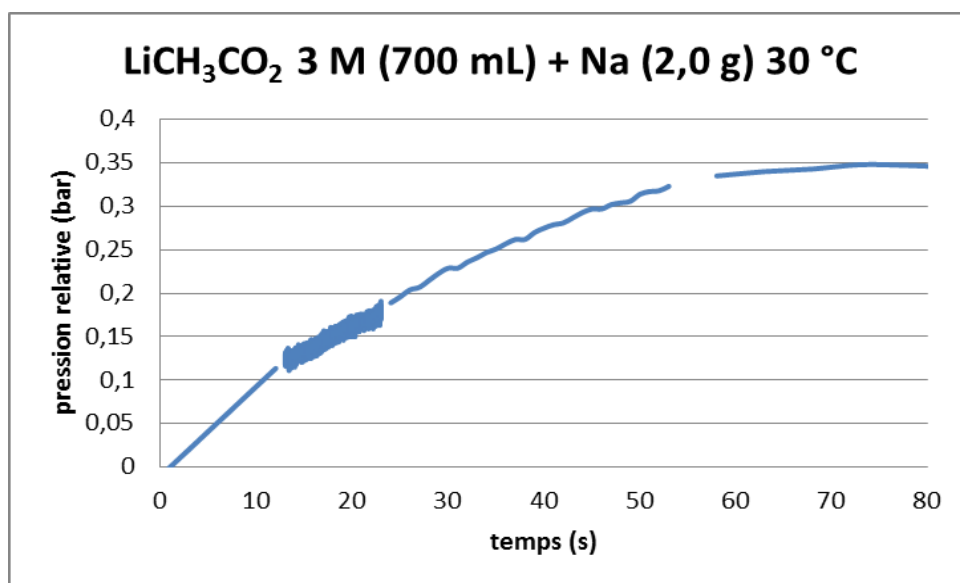


Figure 58 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de lithium 3 M, masse Na 2,0 g

La solution  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acétate de lithium, permet une augmentation très progressive de la pression en fonction du temps. Il faut quasiment 60 secondes avant d'atteindre les 0,4 bar, cf. Figure 58.

Pour conclure sur la série des sels ayant pour cation lithium  $\text{Li}^+$  (cf. Tableau 9), on remarque qu'à concentration donnée  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en sel, l'influence de l'anion se fait dans le sens suivant (qui a le plus gros impact sur la RSE, c'est-à-dire la vitesse de dégradation du sodium la plus lente à la plus petite influence sur l'intensité de la RSE) :



Sels $C = 3 \text{ M}$	LiOH	LiCl	LiBr	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiCH}_3\text{CO}_2$
$P_{\text{max}}$ (bar)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,35 augmentation progressive
T (s) au bout duquel $P_{\text{max}}$ est atteint	18	22	28	9	60

Tableau 9 - Récapitulatif des résultats des sels de cation lithium

### 4.1.3. Série « anion commun »

Après avoir comparé les effets des différents anions, on va se placer à anion constant et le cation va être changé d'une solution à une autre.

La plupart des courbes ont déjà été décrites au paragraphe précédent, et ne seront pas re-décrites ci-dessous.

#### 4.1.3.1. Anion hydroxyde $\text{HO}^-$

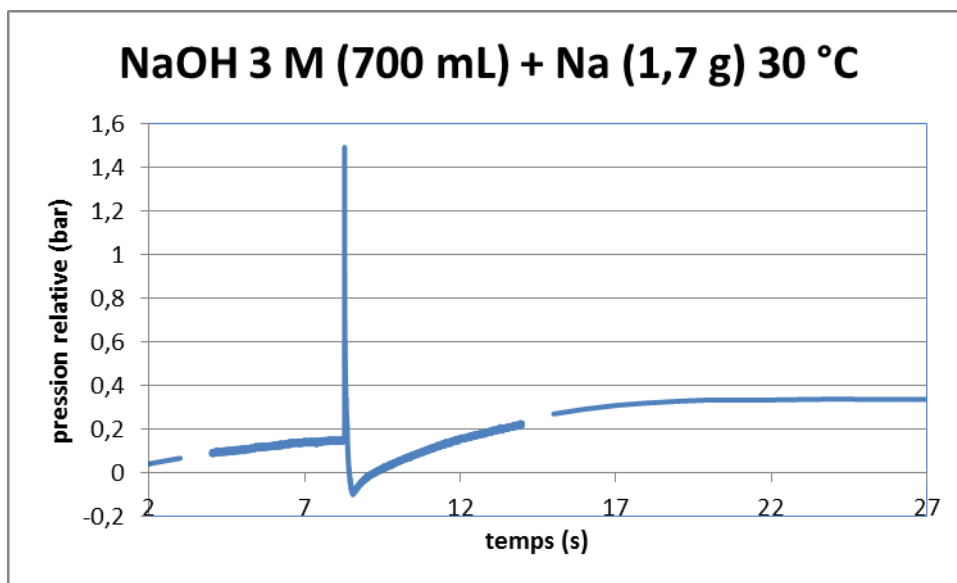


Figure 59 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 3 M, masse Na 1,7 g

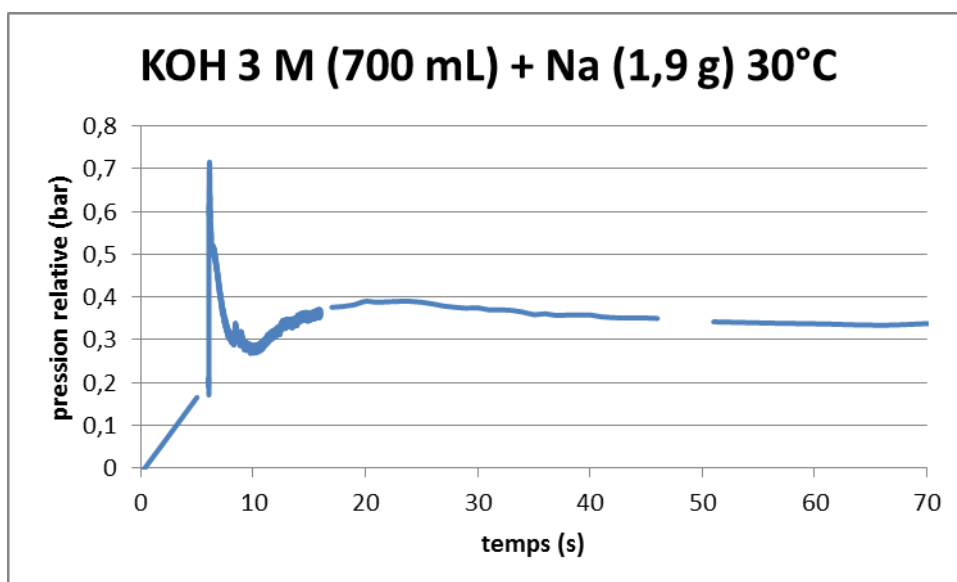


Figure 60 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de potassium 3 M, masse Na 1,9 g

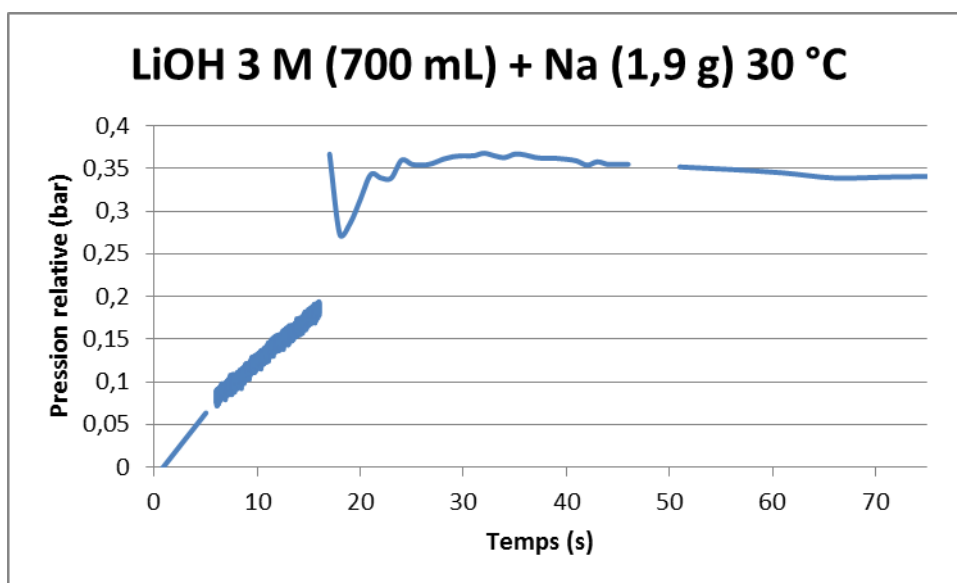


Figure 61 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de lithium 3 M, masse Na 1,9 g

On constate sur les Figure 59 - Figure 61 ci-dessus que pour des solutions de concentration  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la RSE est plus modérée avec le cation  $\text{Li}^+$ , qu'avec le cation  $\text{Na}^+$ , qu'avec le cation  $\text{K}^+$ .

#### 4.1.3.2. Anion chlorure $\text{Cl}^-$

En plus des chlorures de sodium, potassium et lithium, ont également été testés les chlorures de baryum et magnésium. Ce choix a été fait vis-à-vis de leurs « capacités structurantes » sur la molécule d'eau, cf. Tableau 4.

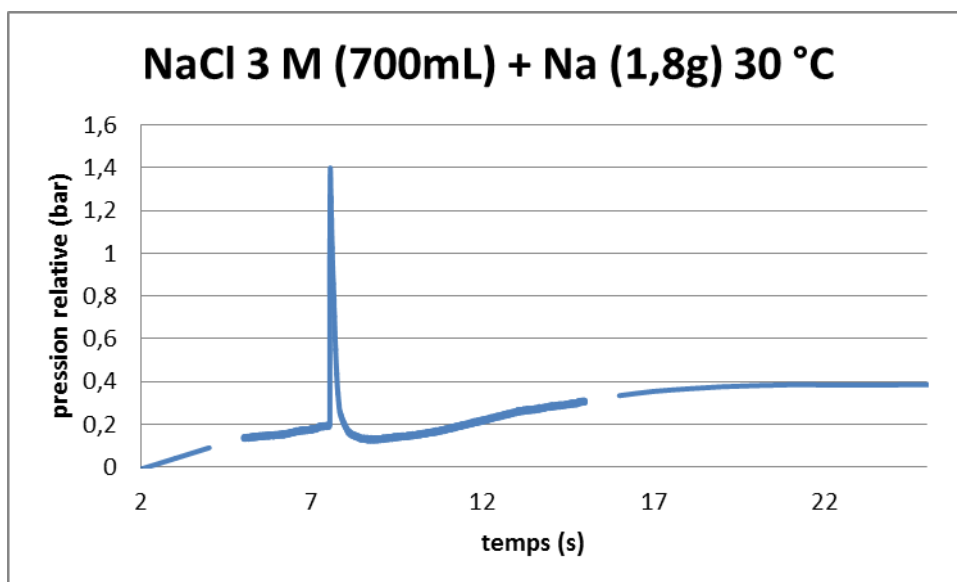


Figure 62 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de sodium 3 M, masse Na 1,8 g

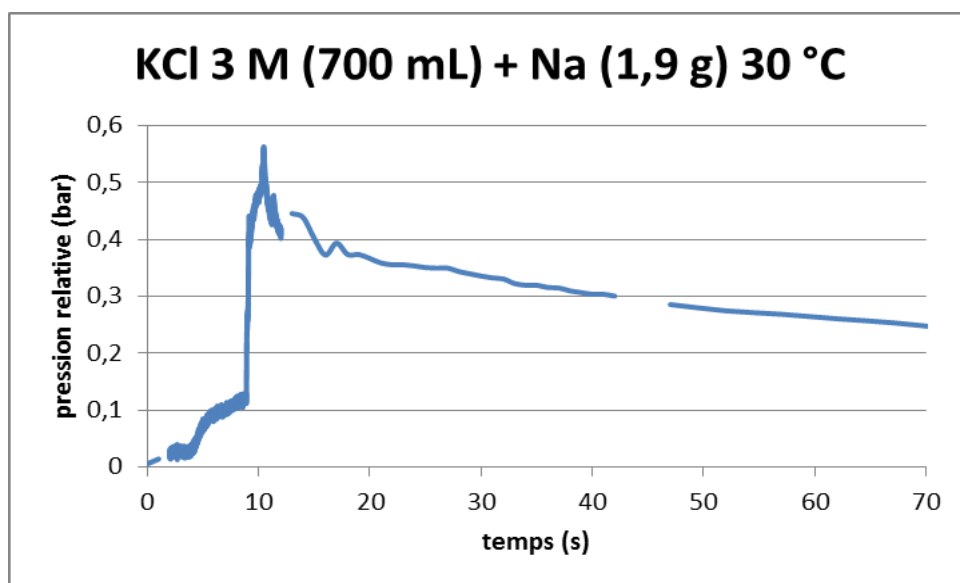


Figure 63 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de potassium 3 M, masse Na 1,9 g

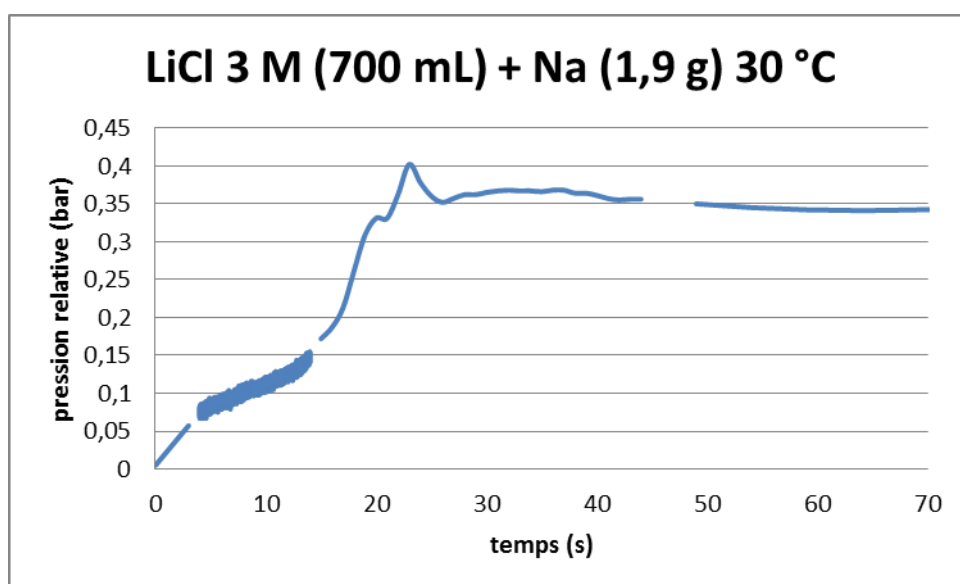


Figure 64 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de lithium 3 M, masse Na 1,9 g

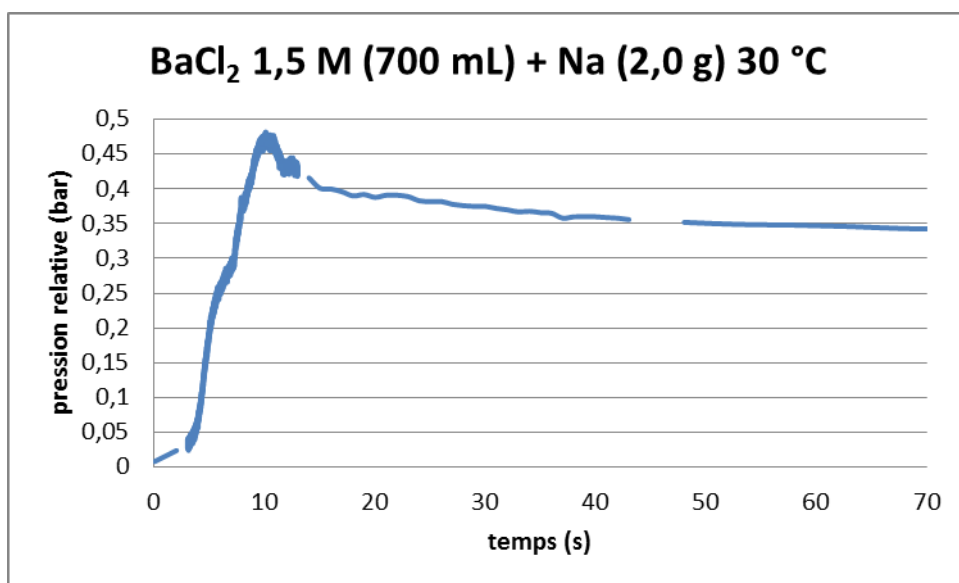


Figure 65 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de baryum 1,5 M, masse Na 2,0 g

Le chlorure de baryum a été testé à une concentration de 1,5 M, car sa solubilité maximale dans l'eau à 25 °C est de 1,7 mol·L<sup>-1</sup>.

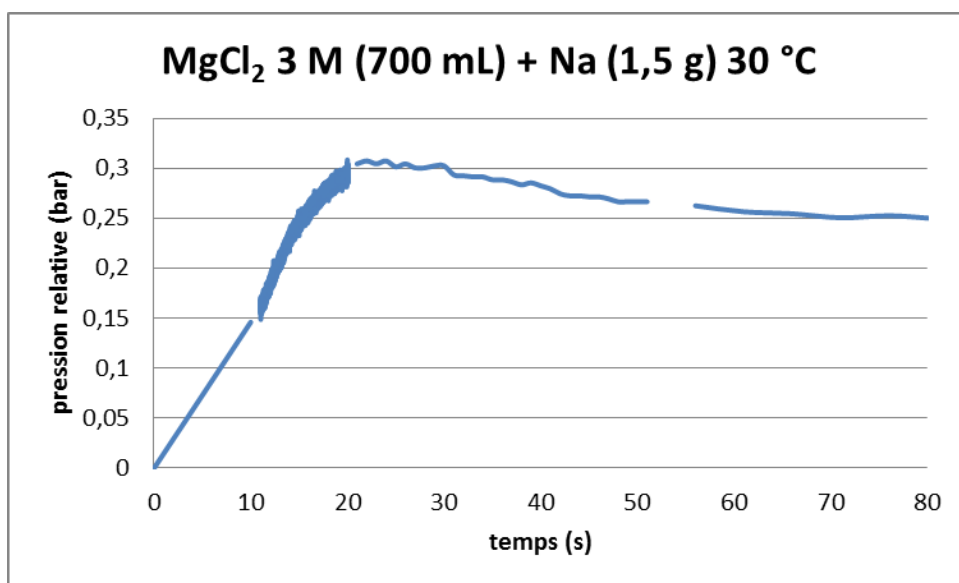
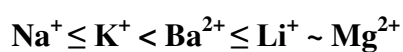


Figure 66 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de magnésium 3 M, masse Na 1,5 g

On constate sur les Figure 62 - Figure 66 ci-dessus que pour des solutions de concentration 3 mol·L<sup>-1</sup>, excepté pour le baryum dont la solubilité est de 1,7 mol·L<sup>-1</sup>, l'ordre est le suivant pour la modération de la RSE :





#### 4.1.3.3. Anion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$

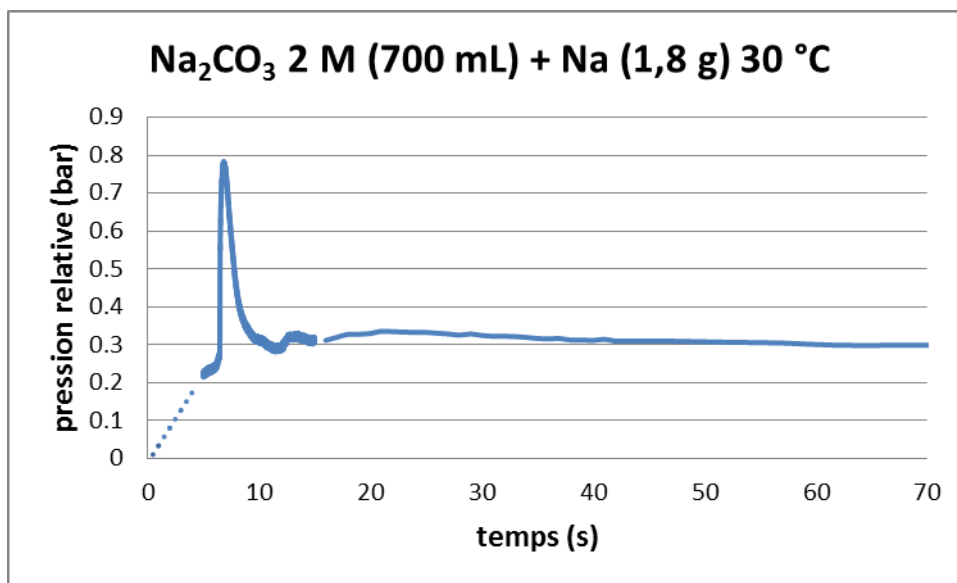


Figure 67 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de sodium 2 M, masse Na 1,8 g

Pour le carbonate de sodium, l'essai n'a pu être effectué qu'à  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , car sa solubilité maximale est de  $2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$  et dans ce cas la solution ne peut pas être correctement solubilisée.

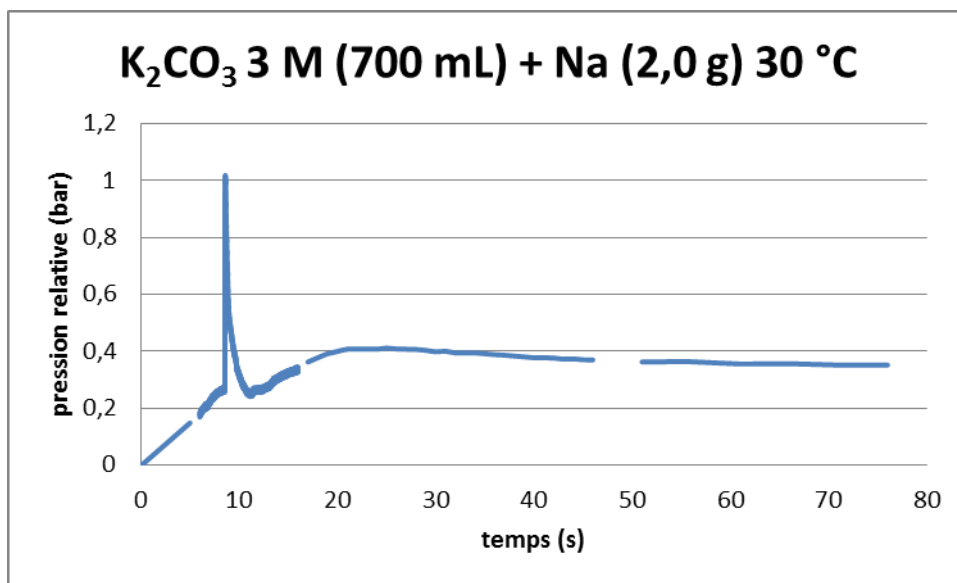


Figure 68 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de potassium 3 M, masse Na 2,0 g

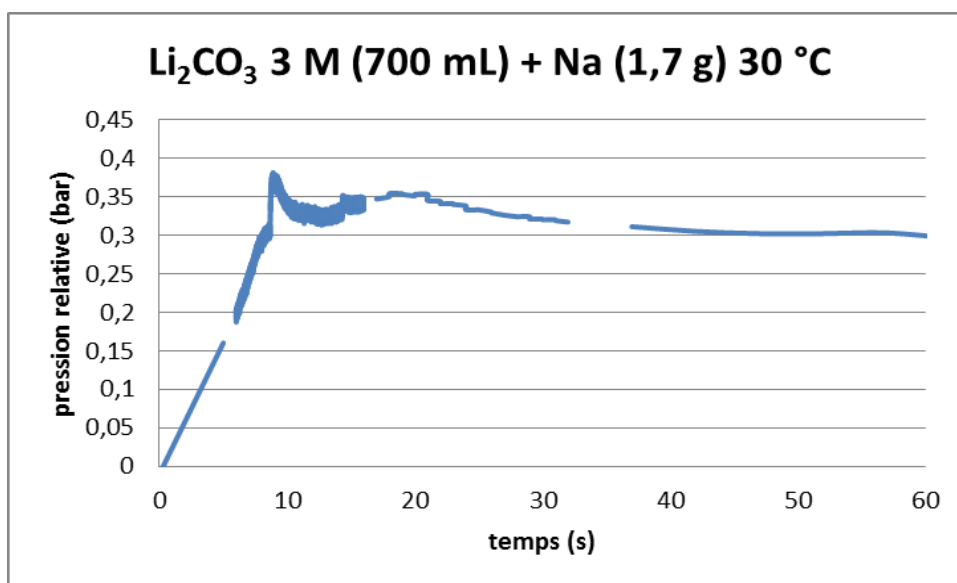


Figure 69 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de lithium 3 M, masse Na 1,7 g

La comparaison des solutions de carbonate d'alcalins de concentration  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  permet de définir l'ordre suivant de l'influence des cations sur la RSE (de la plus importante à la plus faible) :



On ne peut pas comparer avec la solution de carbonate de sodium, car l'essai n'a pas pu être effectué à  $2,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sa solubilité maximale. La solution ayant du mal à se solubiliser, la concentration maximale étudiée est de  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 4.1.3.1. Anion acétate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$

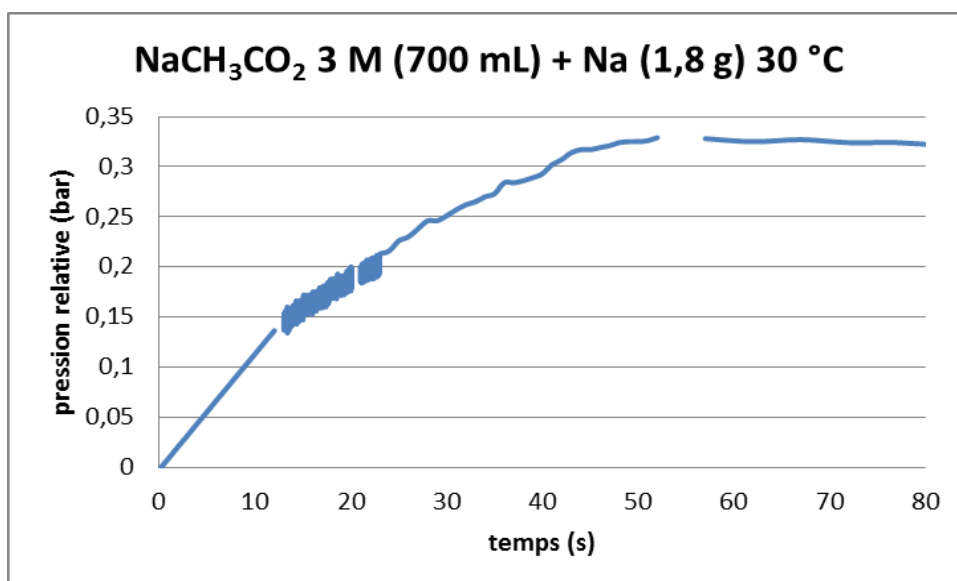


Figure 70 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de sodium 3 M, masse Na 1,8 g

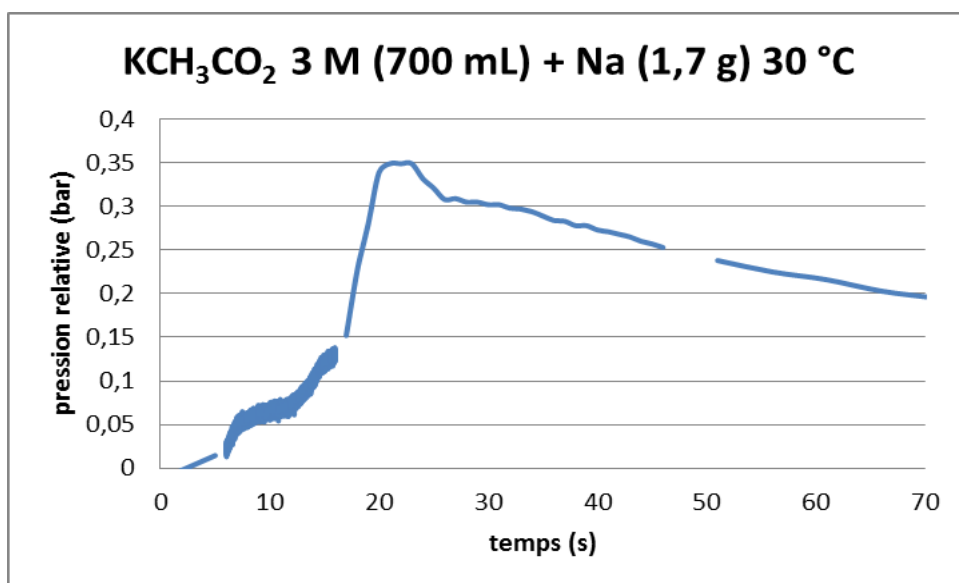


Figure 71 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de potassium 3 M, masse Na 1,7 g

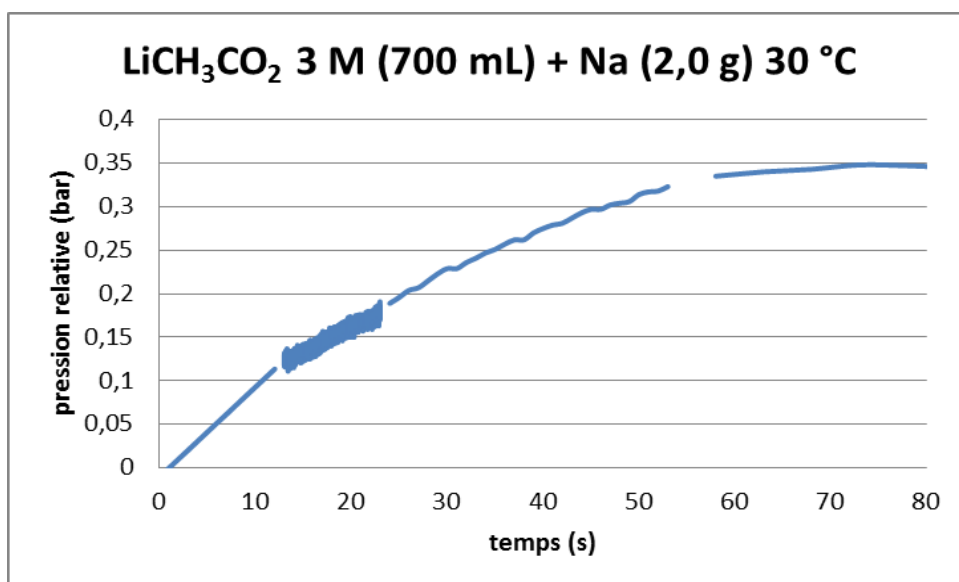


Figure 72 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de lithium 3 M, masse Na 2,0 g

En ce qui concerne la série des anions acétate. Sur les Figure 70 - Figure 72, on observe une cinétique plus lente dans l'ordre des cations suivant, pour des solutions à 3 mol·L<sup>-1</sup> :



Le sel tétrasodique de l'EDTA (Ethylène Diamine Tétra-Acétate) ne fait pas partie de la famille des acétates, mais il possède 4 fonctions carboxylates (acétates) et également 2 fonction amines.

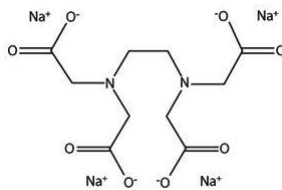


Figure 73 - Formule plane de l'EDTA tétrasodium

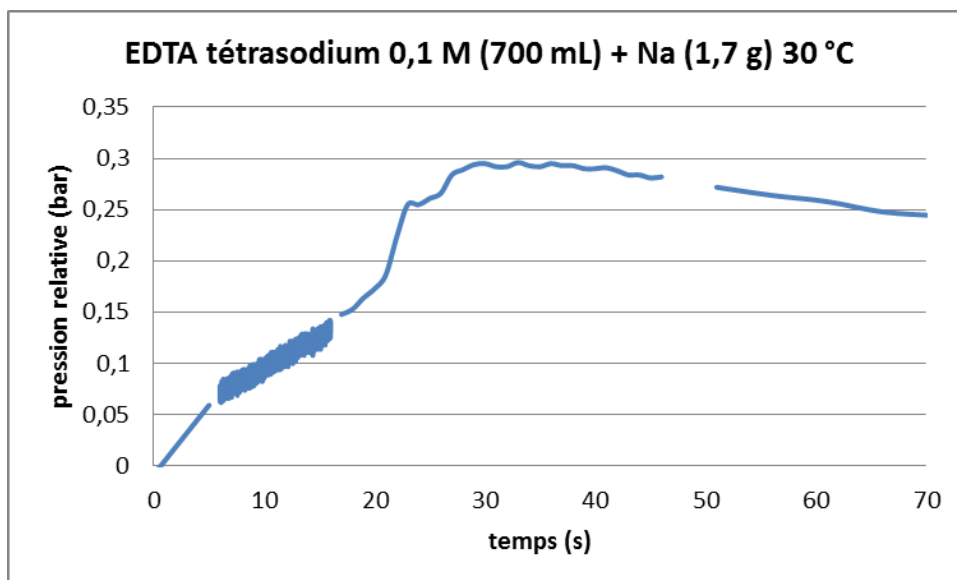


Figure 74 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sel tétrasodique de l'EDTA 0,1 M, masse Na 1,7 g

La solution de sel tétrasodique de l'EDTA a été utilisée à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , compte tenu de sa solubilité qui est de  $1,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de sa viscosité à cette concentration

On constate que même à une concentration bien inférieure que les autres, ce sel est très intéressant en donnant des résultats comparables aux solutions d'acétate de lithium de concentration  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On peut donc le classer en tête, et on obtient alors :



#### 4.1.4. Série « oxydo-réduction »

Comme indiqué précédemment, certains sels ont un potentiel normal d'oxydo-réduction supérieur à celui du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  (- 2,71 V), voire supérieur au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V), tout en étant inférieur à celui du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (+ 1,23 V), pour ne pas oxyder l'eau, même avec une cinétique lente. C'est notamment le cas des sels correspondant aux couples suivants :

Couples Oxydant/Réducteur	Potentiel Normal (V)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+ 0,16
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	- 0,44
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	- 2,34

Tableau 10 - Potentiels Normaux d'oxydo-réduction, par rapport à  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , de quelques couples oxydant/réducteur [46]

C'est pourquoi les sels  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  ont été testés.

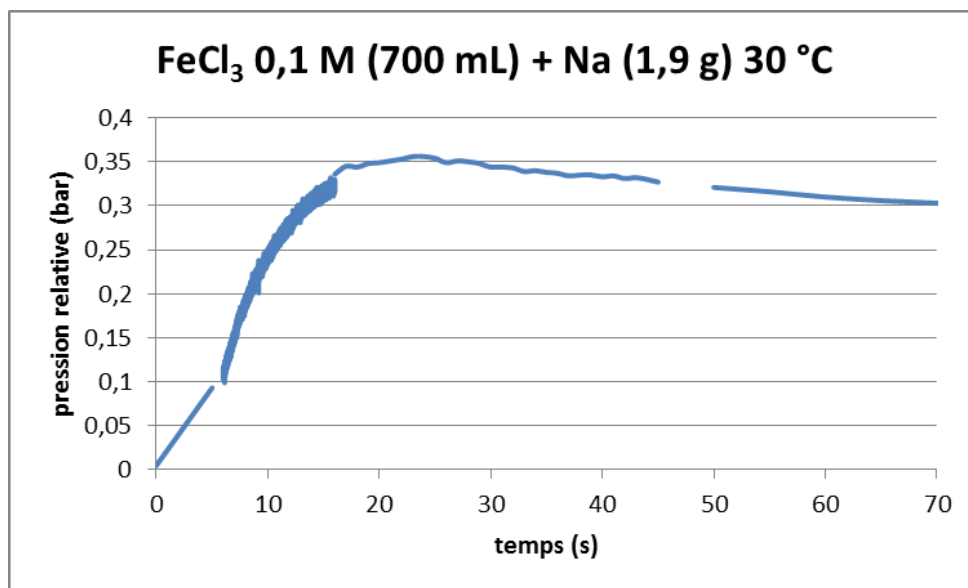


Figure 75 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de fer III 0,1 M, masse Na 1,9 g

La solution de chlorure de fer III paraît très intéressante : on n'observe pas de pic de pression sur la Figure 75, ni d'explosion sur la vidéo correspondante et ce à une concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

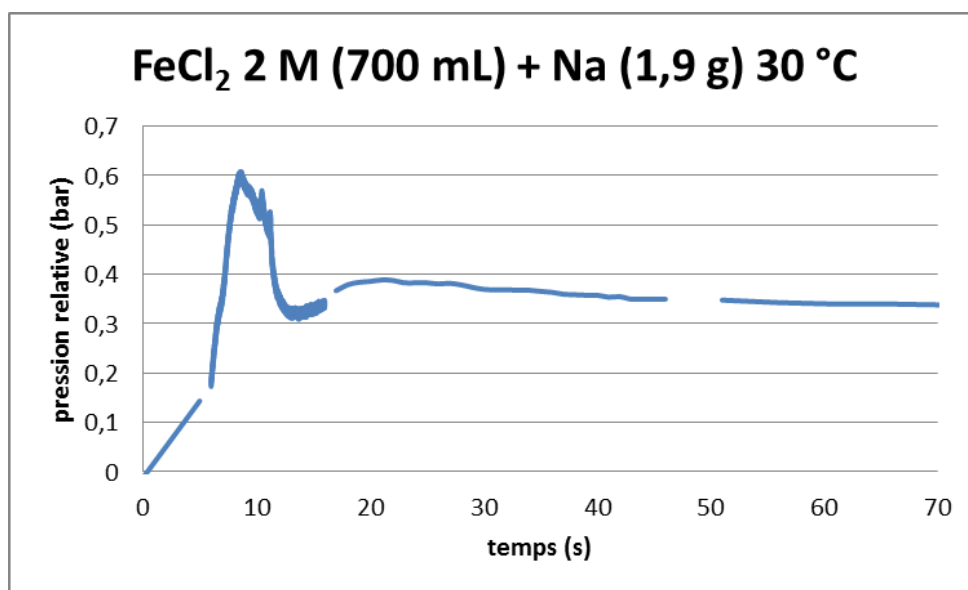


Figure 76 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de fer II 2 M, masse Na 1,9 g

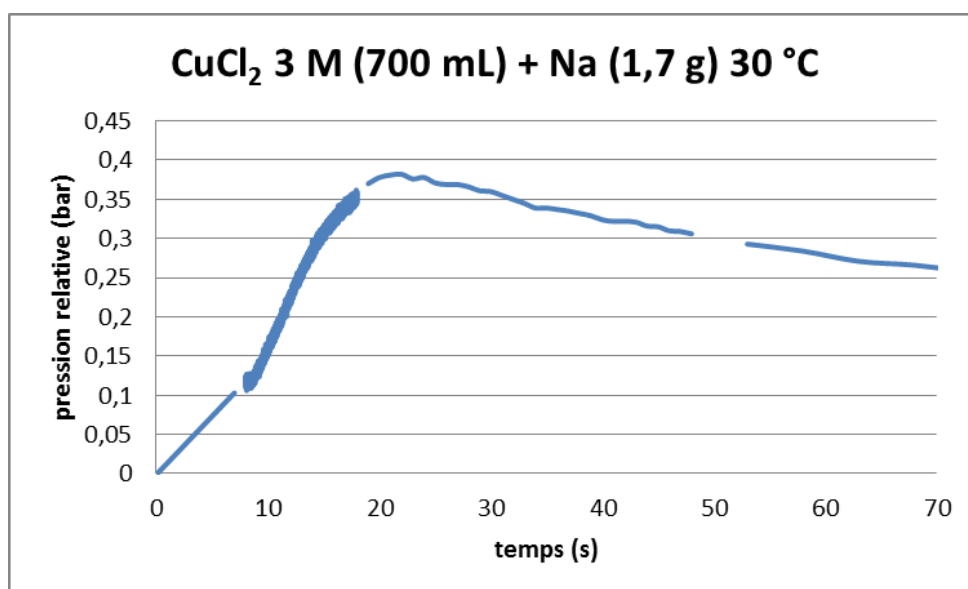


Figure 77 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de cuivre 3 M, masse Na 1,7 g

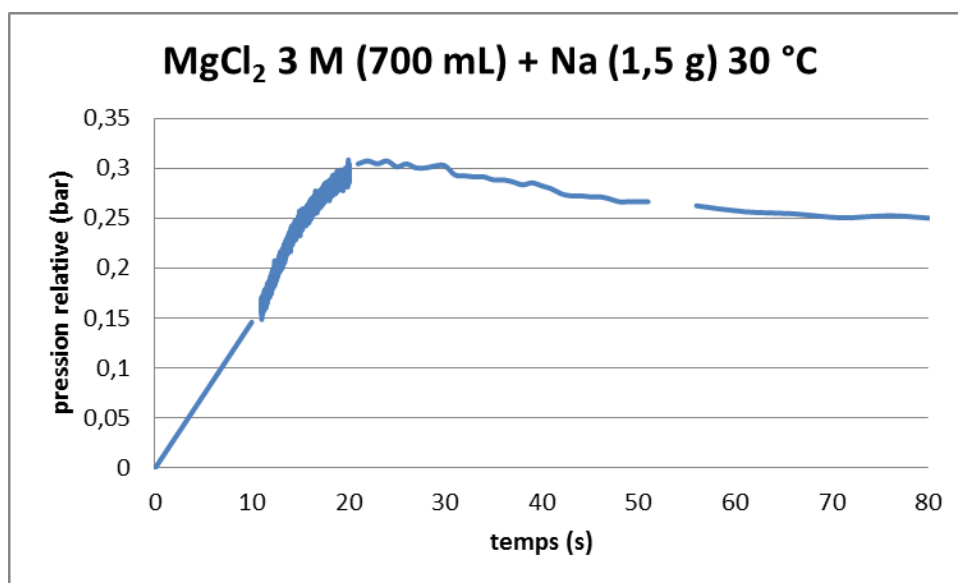


Figure 78 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de magnésium 3 M, masse Na 1,5 g

Les cations permettant d'avoir une réaction d'oxydo-réduction ont un effet sur le ralentissement de la cinétique de la RSE. Cet effet est d'autant plus marqué pour le sel qui a le potentiel redox le plus élevé ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  : +0,77 V), et cela, même à faible concentration : 0,1 M (cf. Figure 75). Néanmoins, cet effet redox n'est probablement pas le seul à intervenir, en particulier dans le cas de  $\text{MgCl}_2$  (3 M), qui a un meilleur comportement que  $\text{FeCl}_2$  (2 M) et un comportement équivalent à  $\text{CuCl}_2$ , alors que son potentiel redox est nettement plus faible et qu'il est très proche de celui du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . D'autres effets liés à la structure de la molécule d'eau, tels que présentés au chapitre 2, doivent probablement également intervenir. Cet aspect sera développé dans le chapitre suivant (cf. Chapitre 4).

Ces sels, bien qu'ayant un effet de ralentissement de la RSE ont été, par la suite, écartés de l'étude à cause des problèmes de précipitation des hydroxydes formés (leur solubilité est très faible dans l'eau).

## 4.2. Interprétation des essais en pression

La mesure de la pression dans la cellule permet de déterminer l'intensité de la réaction, qui est liée à sa cinétique. Une réaction intense se traduit par un pic de pression de grande amplitude sur un temps court, qui est créé par la production rapide de gaz (dihydrogène produit par la réaction), et potentiellement par de la vapeur d'eau liée à un échauffement local au niveau de la zone réactionnelle [16]. En effet, le comportement explosif de la réaction a été démontré même en l'absence d'air. D'après [16], l'explosion est due à la formation rapide d'une bulle de gaz autour de l'échantillon de sodium. Les gaz produits par la réaction sont de l'hydrogène et de la vapeur d'eau avec un excès d'eau (1,5 moles d'eau pour 1 mole de sodium).

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter une interprétation des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre. Cette interprétation se fera par comparaison avec :

- ◇ l'hydratation des ions,
- ◇ l'activité de l'eau (cf. § 2.4.2)
- ◇ la théorie « structure making, structure breaking » (cf. §2.6).

### 4.2.1. Hydratation des ions

Les sels donnant les meilleurs résultats du point de vue du ralentissement de la cinétique de réaction et de son intensité sont, du moins performant au plus performant (cf. § 3.4.3) :

$K_2CO_3$  : carbonate de potassium

$Na_2CO_3$  : carbonate de sodium

$Li_2CO_3$  : carbonate de lithium

$LiCl$  : chlorure de lithium

$MgCl_2$  : chlorure de magnésium

$CuCl_2$  : chlorure de cuivre

$FeCl_3$  : chlorure de fer III

Le Tableau 11 présente le nombre d'hydratation de différents ions. Les ions dont le nombre d'hydratation est le plus élevé sont marqués en gras dans le tableau. Cet indice permet de caractériser le nombre de molécules d'eau « immobilisées » par cet ion. Ainsi plus ce nombre est important plus la cinétique de la réaction est lente car un des réactif, l'eau, est « moins disponible » pour réagir avec le sodium.

$Na^+$	6,5
<b><math>Cu^{2+}</math></b>	<b>10,3</b>
<b><math>Mg^{2+}</math></b>	<b>11,7</b>
<b><math>Ca^{2+}</math></b>	<b>10,4</b>
<b><math>Fe^{3+}</math></b>	<b>15,5</b>
<b><math>Al^{3+}</math></b>	<b>16,8</b>
$Li^+$	7,4
$K^+$	5,1
$Ag^+$	5,9

$Cl^-$	3,9
$SO_4^{2-}$	5,3
$F^-$	5,5
$Br^-$	3,4
<b><math>CO_3^{2-}</math></b>	<b>7,1</b>
$I^-$	2,8
$MnO_4^-$	2,9

Tableau 11 – Nombre d'hydratation de quelques ions à 25 °C [37]

Ainsi, le sel de chlorure de fer III est un des meilleurs que nous avons testé même à faible concentration (0,1 M). Bien que l'ion  $Fe^{3+}$  puisse également avoir un effet redox, tel que mentionné au chapitre 4.1.4, il possède un des nombres d'hydratation les plus élevés du Tableau 11. De la même manière, les sels à base d'ions carbonate, de magnésium et de cuivre donnent également de bons résultats. Pour ce qui concerne les sels à base d'aluminium et de



calcium, pour des raisons pratiques, ils n'ont pas pu être testés, mais, comme pour les sels redox testés, compte tenu de la faible solubilité des hydroxydes correspondant, ils vont vraisemblablement conduire à la formation d'hydroxydes peu solubles (cf. Annexe 3), ce qui retire de leur intérêt pour l'application envisagée.

A contrario, les sels qui sont composés d'ions (cation et anion) ayant un faible degré d'hydratation, comme par exemple KBr (cf. Figure 50) ou NaI (cf. Figure 43), ont peu d'effet sur la RSE.

Pour ce qui concerne le lithium, la valeur relativement élevée du degré d'hydratation permet, en partie, d'expliquer le bon comportement observé vis-à-vis de la RSE. Néanmoins, le relativement faible écart avec le sodium et le potassium n'est peut-être pas suffisant pour expliquer la différence de comportement.

## **4.2.2.      Activité de l'eau**

### **4.2.2.1.    Calcul de l'activité de l'eau**

Un moyen de mesurer la « perte de réactivité » de l'eau due à la présence d'un sel est d'évaluer son activité. L'activité de l'eau ( $a_w$ ) peut être calculée à partir du coefficient osmotique ( $\phi$ ), cf. équation (23).

Sur la courbe ci-dessous (Figure 79), représentant l'activité de l'eau en fonction de la molalité ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de la soude, on observe une diminution continue de l'activité de l'eau avec la molalité. Lors des essais réalisés, on a constaté un effet identifiable sur la RSE à partir d'une concentration de 5 M et satisfaisant pour une concentration de 10 M. On peut donc indiquer, d'après la Figure 79, que l'effet de la soude est identifiable, lorsque l'activité de l'eau est inférieure à 0,8, et satisfaisant, pour des activités de l'ordre de 0,5.

Cette courbe n'ayant pas d'extremum, elle ne permet pas expliquer le phénomène de courbe en « cloche », identifié dans la littérature (cf. 2.3.2), sur le domaine 5,6 à 20 M, pour lequel on aurait une légère augmentation de la vitesse de réaction aux alentours de 8 M, pour les essais CEA [18, 21], et 14 M, pour les essais KAERI [22].

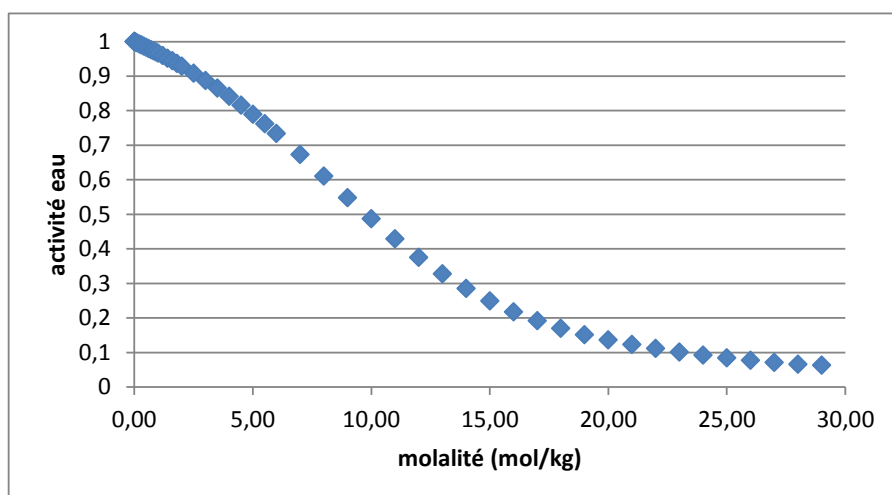


Figure 79 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaOH à 25 °C [47]

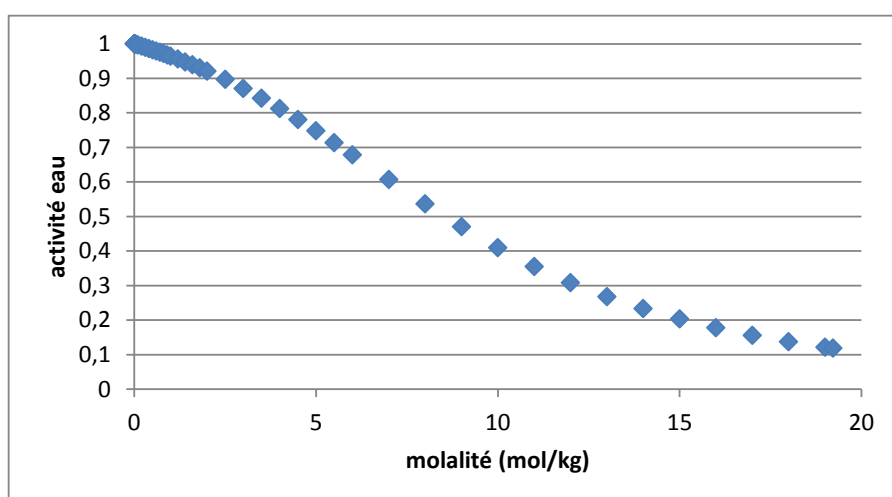


Figure 80 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiCl à 25 °C [47]

Les expériences nous ont permis de voir que le chlorure de lithium avait un effet de ralentissement de la cinétique de la RSE à 3 M. On peut donc dire d'après la Figure 80, que l'effet du chlorure de lithium est identifiable pour une activité de l'eau inférieure à 0,85.

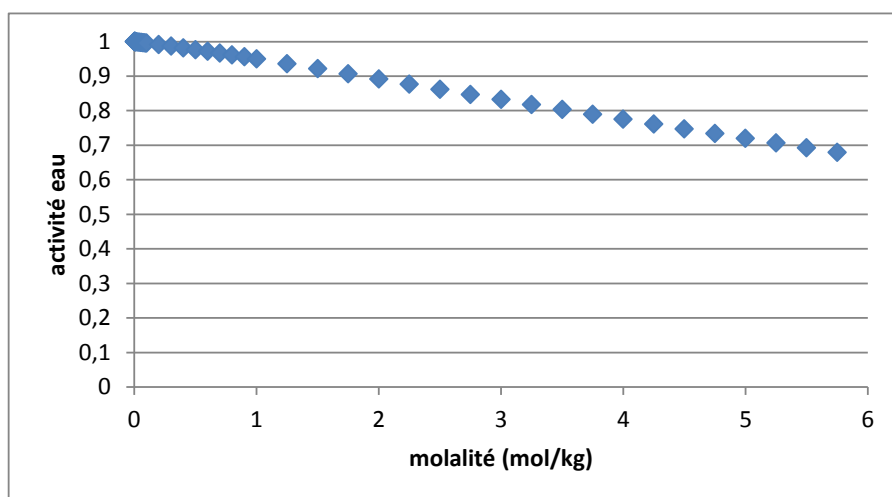


Figure 81 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{CuCl}_2$  à 25 °C [48]

Les expériences nous ont permis de voir que le chlorure de cuivre avait un effet de ralentissement de la cinétique de la RSE à 3 M. On peut donc dire d'après la Figure 81, que l'effet du chlorure de cuivre est identifiable pour une activité de l'eau inférieure à 0,82.

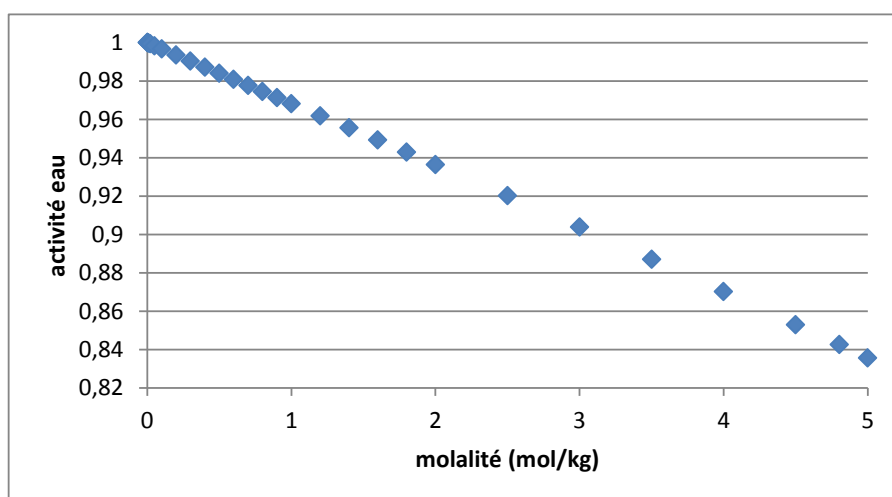


Figure 82 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KCl à 25 °C [47]

Les expériences nous ont permis de voir que le chlorure de potassium avait peu d'effet sur le ralentissement de la cinétique de la RSE à 3 M. On peut donc dire d'après la Figure 82, que l'effet du chlorure de potassium n'est pas identifiable pour une activité de l'eau supérieure à 0,9.

On remarque expérimentalement un ralentissement de la RSE par une solution de chlorure de cuivre de concentration 3 M et par une solution de chlorure de lithium de concentration 3 M. Les activités en eau ( $a_w$ ) associées sont respectivement de 0,85 et 0,82 environ. Pour ce qui concerne la soude, les effets sur la RSE ne se font sentir que pour une concentration de 5 M ( $a_w = 0,8$ ) et ne sont satisfaisants que pour 10 M ( $a_w = 0,5$ ). Pour ce qui concerne la solution de KCl de concentration 3 M (d'activité  $a_w = 0,91$ ), elle a peu d'effet sur la RSE.

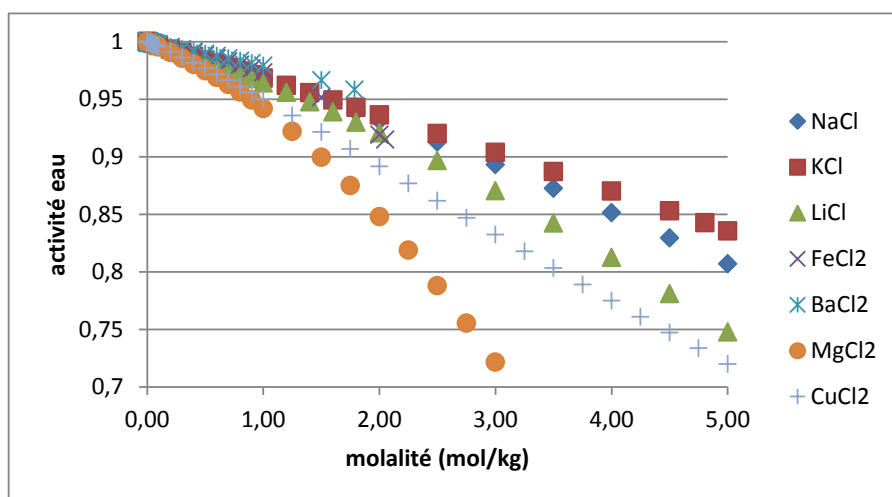


Figure 83 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaCl , KCl, LiCl, FeCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, et CuCl<sub>2</sub> à 25 °C

On remarque expérimentalement un faible ralentissement de la RSE avec les solutions de chlorure de sodium, de potassium et de lithium. On constate tout de même que ce ralentissement, pour des concentrations de 3 M est plus important avec la solution de lithium qu'avec les solutions de sodium et potassium (qui sont très proches). Cela correspond à une activité d'eau inférieure pour la solution de lithium que pour les deux autres solutions salines.

En ce qui concerne les sels de fer II, cuivre et magnésium, la comparaison est moins aisée sachant qu'il faut prendre en compte l'effet d'oxydo-réduction de ces sels.

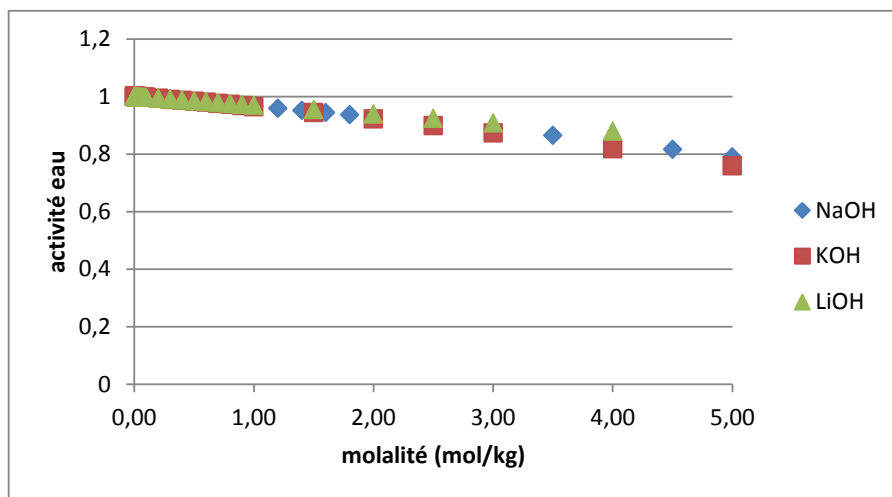


Figure 84 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaOH , KOH et LiOH à 25 °C

On remarque que les activités d'eau pour ces trois solutions d'hydroxydes : sodium, potassium et lithium sont quasiment superposées. Pourtant, expérimentalement, à 3 M, la solution d'hydroxyde de lithium a un effet beaucoup plus important sur le ralentissement de la cinétique de la RSE que les solutions d'hydroxydes de potassium et de lithium à 3 M.

Même si l'activité d'eau ne permet pas, à elle seule, de conclure de façon nette sur le comportement du sel vis-à-vis de la RSE, on constate, d'après les résultats obtenus, que

l'activité d'eau ( $a_w$ ) doit, a minima, être inférieure à 0,8 environ, pour avoir un effet significatif sur la RSE.

### 4.2.3. Théorie « structure breaking » et « structure making »

#### 4.2.3.1. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie

La théorie « structure breaking/ making » permet de classer les ions suivant leur impact sur la structuration de l'eau environnante (cf. § 2.6). Le Tableau 3 et le Tableau 4 du paragraphe 2.6 permettent d'obtenir un « classement » des ions sur la structuration de l'eau et ainsi par extension sur la RSE.

Ainsi si on reprend les résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe 4.1, les sels donnant les meilleurs résultats du point de vue cinétique et du point de vue intensité de la réaction sont regroupés dans le tableau suivant. Nous avons ajouté à ce tableau les valeurs de  $\Delta G_{HB}$ , tel que défini au chapitre 2.6, des ions le composant.

Sel	$\Delta G_{HB}$ anion	$\Delta G_{HB}$ cation
LiCl	- 0,7	0,3
FeCl <sub>2</sub>	- 0,7	$\geq 1,1$
FeCl <sub>3</sub>	- 0,7	0,7 - 0,9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4	- 0,1
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4	0,3
MgCl <sub>2</sub>	- 0,7	0,9
CuCl <sub>2</sub>	- 0,7	0,7 - 0,9
BaCl <sub>2</sub>	- 0,7	0,1
KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,1 - 0,4	- 0,7
NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,1 - 0,4	- 0,1
LiCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,1 - 0,4	0,3

Tableau 12 -  $\Delta G_{HB}$  de certains ions dont les sels ont un impact sur le ralentissement de la RSE

On constate d'après les essais l'ordre suivant pour le ralentissement de la cinétique de la RSE par rapport aux ions :

Pour les anions : acétate > carbonate > hydroxyde > chlorure > bromure > iodure

Pour les cations : lithium > sodium > potassium

avec l'ion acétate qui a l'effet modérateur le plus important sur la RSE et l'ion iodure qui a un effet faible. Cet ordre correspond à celui du Tableau 12 émanant de la théorie « structure breaking/ making ions ».

On constate expérimentalement que la solution d'acétate de lithium 3 M ralentit plus fortement la RSE que la solution d'acétate de sodium 3 M, qui elle-même ralentit plus la RSE que la solution d'acétate de potassium 3 M. Ce résultat est en accord avec le Tableau 12.

Remarque : en ce qui concerne le sel d'EDTA tétrasodique, on peut penser que le fait que la charge ne soit pas localisée comme pour les autres sels augmente son effet de « structuration ». Cette macromolécule est également un ligand qui est normalement utilisé pour complexer les métaux et isoler les ions.

# Chapitre 5

---

## Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était d'étudier l'effet modérateur de sels sur la réaction entre le sodium et l'eau (RSE) et tenter d'expliquer leur mécanisme d'action, notamment pour l'application au lavage d'assemblages de combustible issus des réacteurs à caloporteur sodium.

En effet, le lavage de ces assemblages est une étape importante dans la vie d'une centrale à caloporteur sodium : c'est la première étape du transfert du combustible usé vers les piscines de désactivation ; et nous avons vu qu'accélérer cette étape permettrait une meilleure disponibilité du réacteur, donc une meilleure rentabilité de ce dernier.

Actuellement, les assemblages de combustible sont lavés avec de l'eau pure, par aspersion ou immersion lente. Pour le traitement de sodium liquide issu de la vidange des réacteurs on utilise le procédé NOAH qui met en œuvre de la soude à  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour modérer la réaction entre le sodium et l'eau.

L'idée qui a été développée dans ce travail est d'évaluer l'effet de sels, et en plus faible quantité, sur la cinétique de la RSE.

Nos expériences mettent en évidence un ralentissement notable de la cinétique de la réaction entre le sodium et l'eau lors de l'ajout de certains sels comme, notamment :  $\text{FeCl}_3$  (0,1 M),  $\text{CuCl}_2$  (3 M),  $\text{MgCl}_2$  (3 M),  $\text{BaCl}_2$  (1,5 M), les sels de lithium (3 M), les sels d'acétate (3 M) et le sel tétrasodique de l'EDTA (Ethylène Diamine Tétra-Acétate), pour une concentration de 0,1 M.

Pour les sels  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  et, dans une moindre mesure  $\text{MgCl}_2$ , l'effet pourrait venir de leur propriété oxydo-réductrice, compte tenu de leur potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox  $\text{Na}^+/\text{Na}$  (- 2,71 V). Une réaction préférentielle de ces composés avec le sodium ou avec l'hydrogène formé pourrait avoir lieu, par rapport à l'eau. Pour ce qui concerne  $\text{MgCl}_2$ , compte tenu du faible écart de potentiel (2,71 – 2,34 V), le seul aspect redox ne suffit vraisemblablement pas à expliquer le comportement observé. Il doit probablement y avoir également un effet d'hydratation (nombre d'hydratation de  $\text{Mg}^{2+} = 11,7$ ), et de structure de l'eau ( $\Delta G_{\text{HB}}(\text{Mg}^{2+}) = 0,9$ ). Les sels  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  donnent de bons résultats pour la modération de la RSE mais posent des problèmes de mise en œuvre compte tenu de la précipitation des hydroxydes formés.

Parmi les anions testés, les ions acétates ralentissent le plus la réaction, quel que soit le cation auquel ils ont été associés ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Li}^+$ ). D'après nos expériences, les meilleurs sels pour le ralentissement de la cinétique de la réaction entre le sodium et l'eau étaient l'acétate de lithium  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le sel tétrasodique de l'EDTA  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ainsi que le chlorure de fer III qui est efficace dès une concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , mais qui conduit à la précipitation d'hydroxyde.

Ces résultats pourraient être expliqués par la théorie des ions « structure breaking / making ». En effet, les petits ions favorisent la structuration des molécules d'eau en solution, ce qui pourrait être à l'origine du ralentissement de la cinétique observé. Une solution ionisée, que l'on pourrait qualifier de « mieux structurée » aurait par conséquent moins tendance à réagir avec le sodium qu'une solution d'eau pure, que l'on qualifierait de « moins structurée ».

Les résultats obtenus permettent d'envisager des pistes pour faire évoluer le procédé de lavage des assemblages. Cependant, les conclusions de ces expériences doivent être consolidées par des essais plus représentatifs. En effet, les essais ont été réalisés dans des conditions de laboratoire, sur des échantillons de forme cylindrique d'une masse de 2 grammes. Dans les conditions réelles de lavage, le sodium à laver a une forme différente, il faudrait donc étudier l'influence de la géométrie de l'échantillon de sodium sur la cinétique de la RSE ainsi que le volume de sodium à laver afin de pouvoir déterminer quel serait l'impact réel sur le procédé et le gain potentiel attendu.

Pour aller plus loin, ce travail pourrait être poursuivi en approfondissant la compréhension de l'effet des sels sur la RSE. Les voies tant théoriques qu'expérimentales peuvent être envisagées. D'une part, développer des simulations moléculaires adaptées à ce problème permettrait de mieux comprendre le mécanisme au niveau moléculaire et de voir, en particulier, comment l'électron échangé et les charges des ions influencent le mécanisme de la réaction. D'un point de vue expérimental, il serait intéressant de réaliser de nouveaux essais avec des sels pour lesquels la charge est délocalisée, comme dans le cas de l'EDTA tétrasodique, de manière à comprendre l'effet de la charge sur le ralentissement de la cinétique de la RSE.



# Annexes

## Annexe 1. Thermogrammes

### ◇ Carbonate de sodium

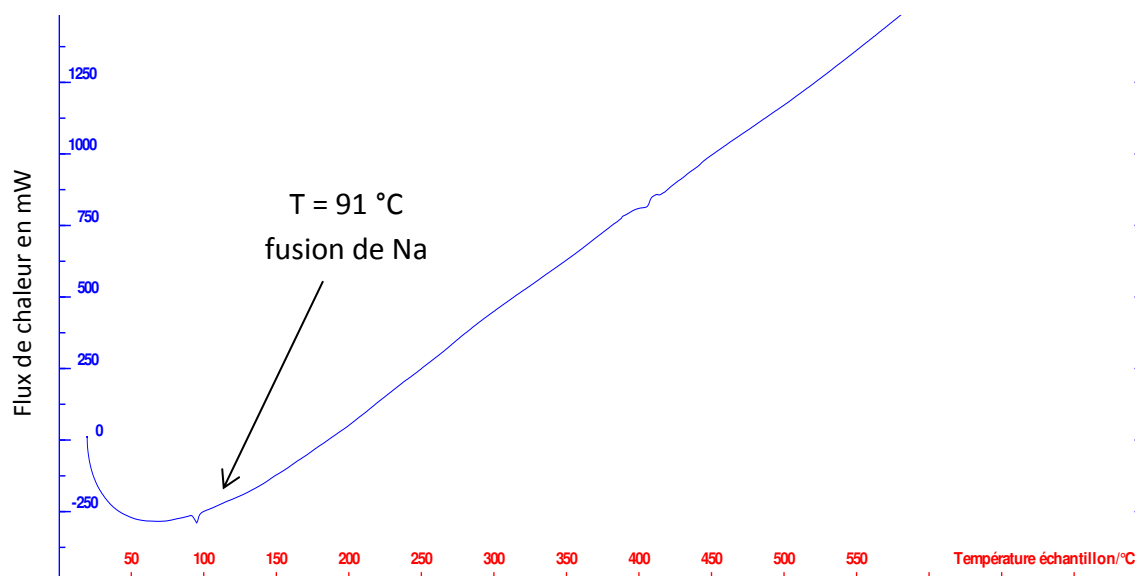


Figure 85 - Thermogramme  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (133 mg) + Na (33 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du carbonate de sodium avec le sodium en fonction de la température.

### ◇ Bromure de potassium

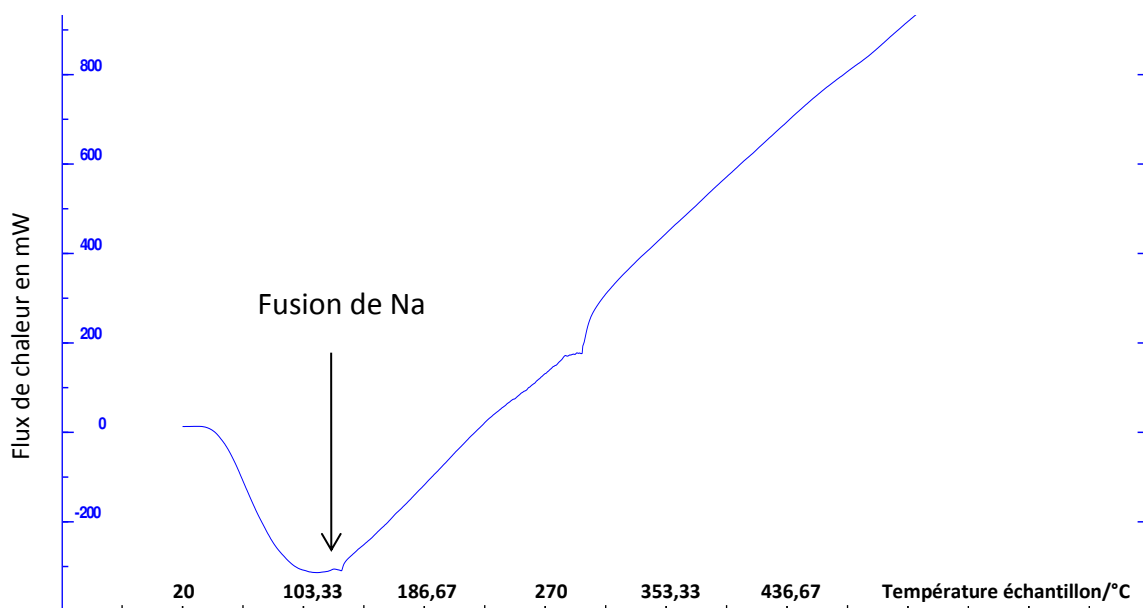


Figure 86 - Thermogramme KBr (198 mg) + Na (35 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du bromure de potassium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Chlorure de fer II

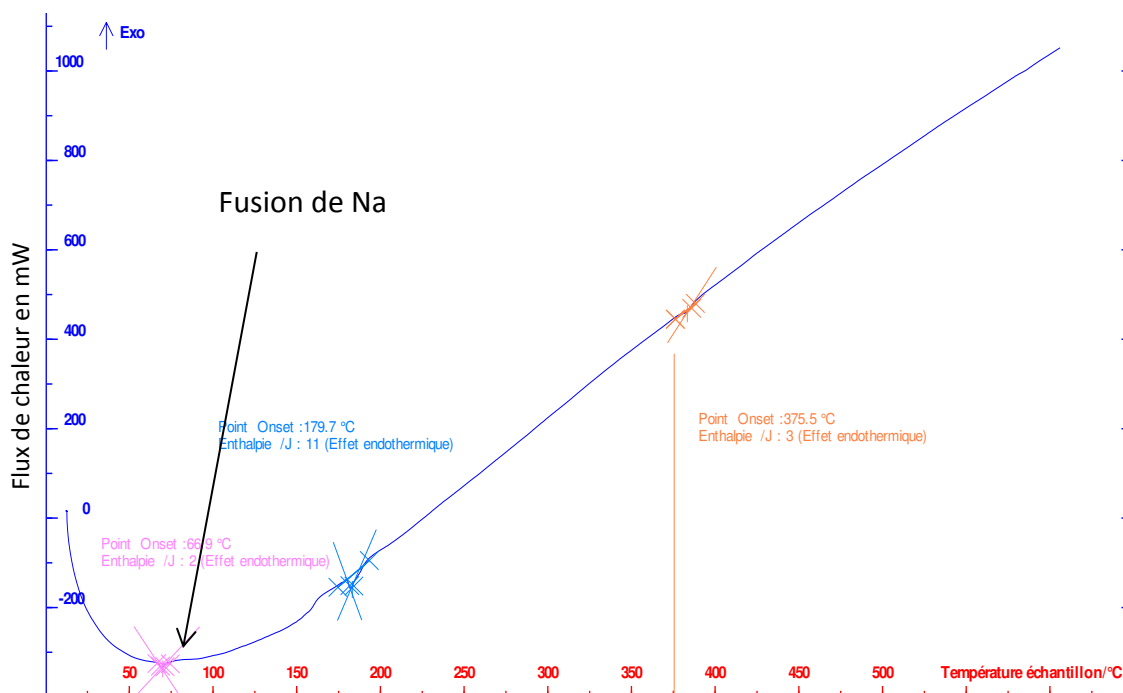


Figure 87 - Thermogramme FeCl<sub>2</sub> (202 mg) + Na (48 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du chlorure de fer II avec le sodium en fonction de la température.

◇ Chlorure de magnésium

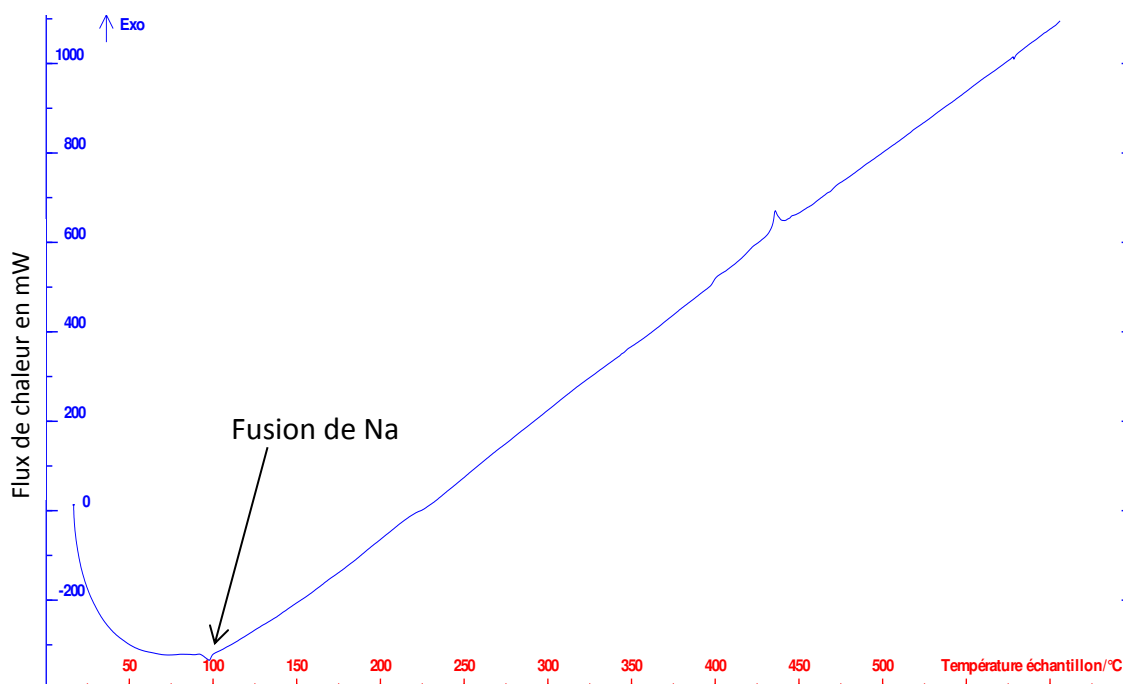


Figure 88 - Thermogramme MgCl<sub>2</sub> (130 mg) + Na (33 mg), Setaram

On observe un pic exothermique qui correspond vraisemblablement à la décomposition du chlorure de magnésium à  $T = 415\text{ °C}$ .

◇ Iodure de sodium

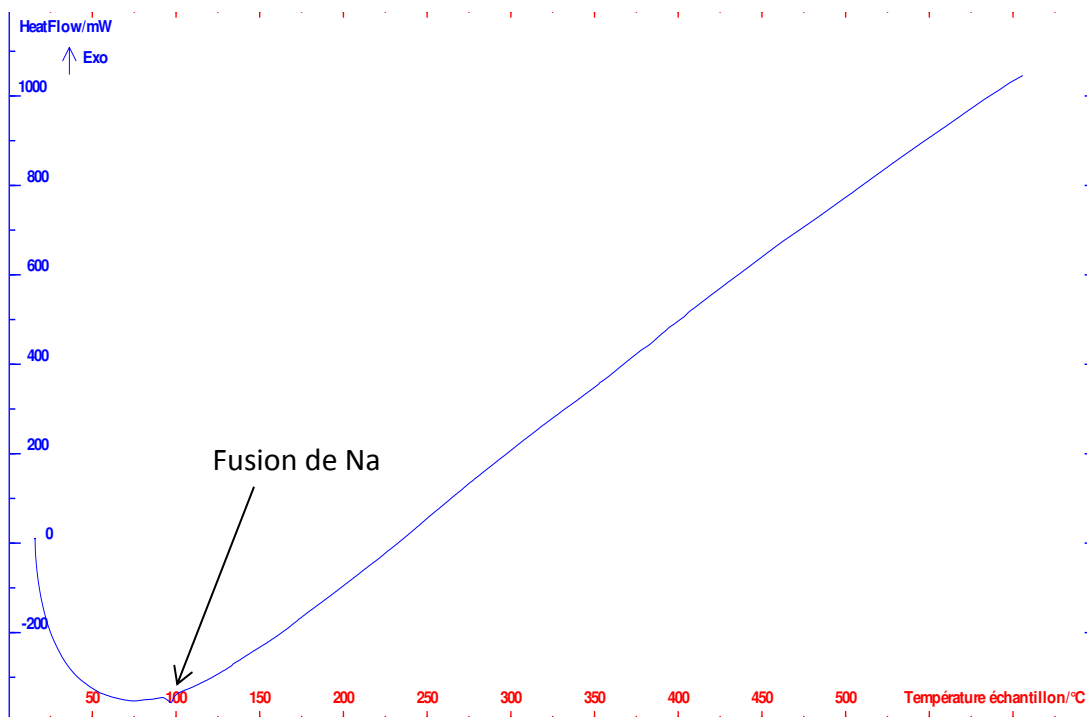


Figure 89 - Thermogramme NaI (195 mg) + Na (33 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction de l'iodure de sodium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Sulfate de potassium

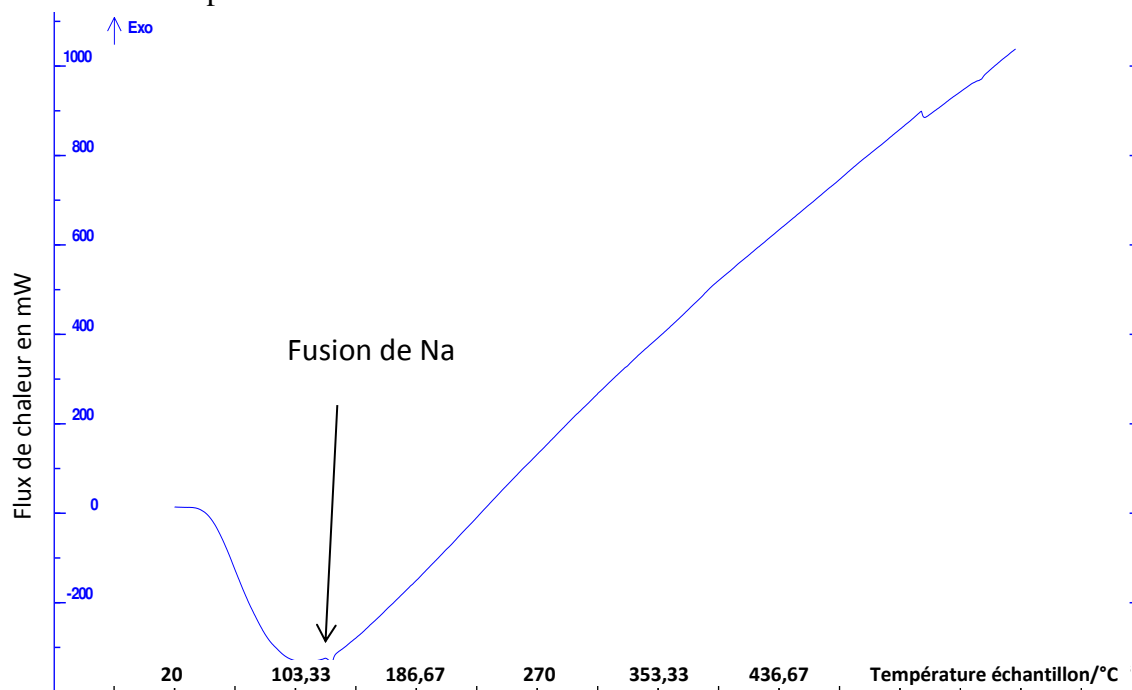


Figure 90 - Thermogramme  $K_2SO_4$  (117 mg) + Na (36 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du sulfate de potassium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Chlorure de baryum

On n'observe aucune réaction du chlorure de baryum avec le sodium en fonction de la température.

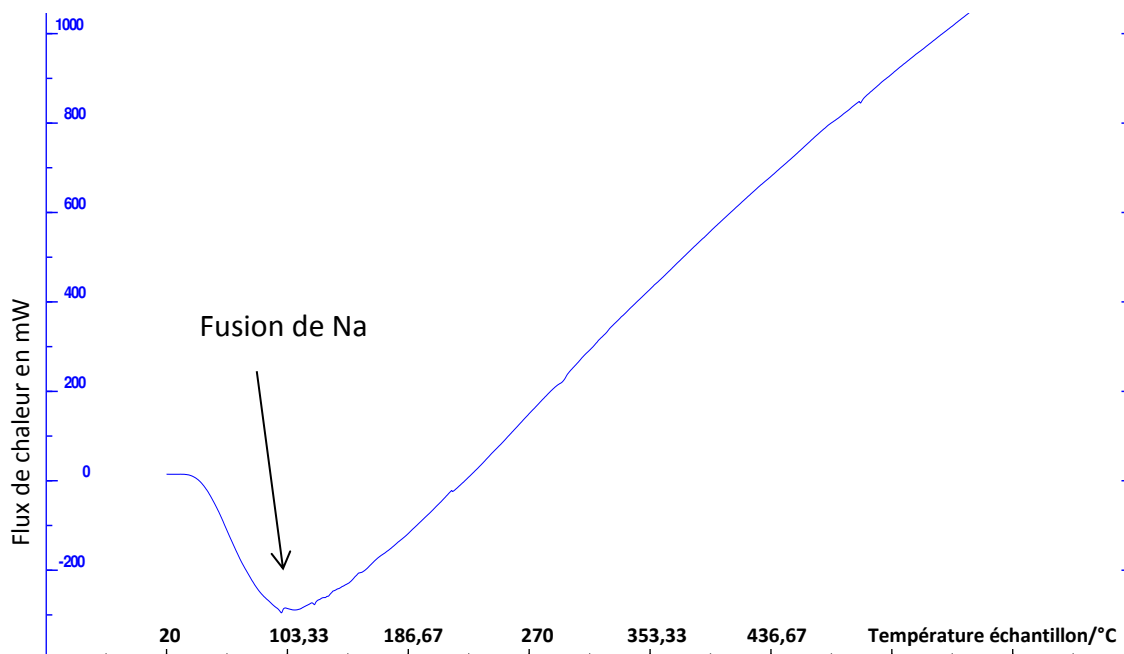


Figure 91 - Thermogramme  $\text{BaCl}_2$  (90 mg) + Na (20 mg), Setaram

◇ Bromure de sodium

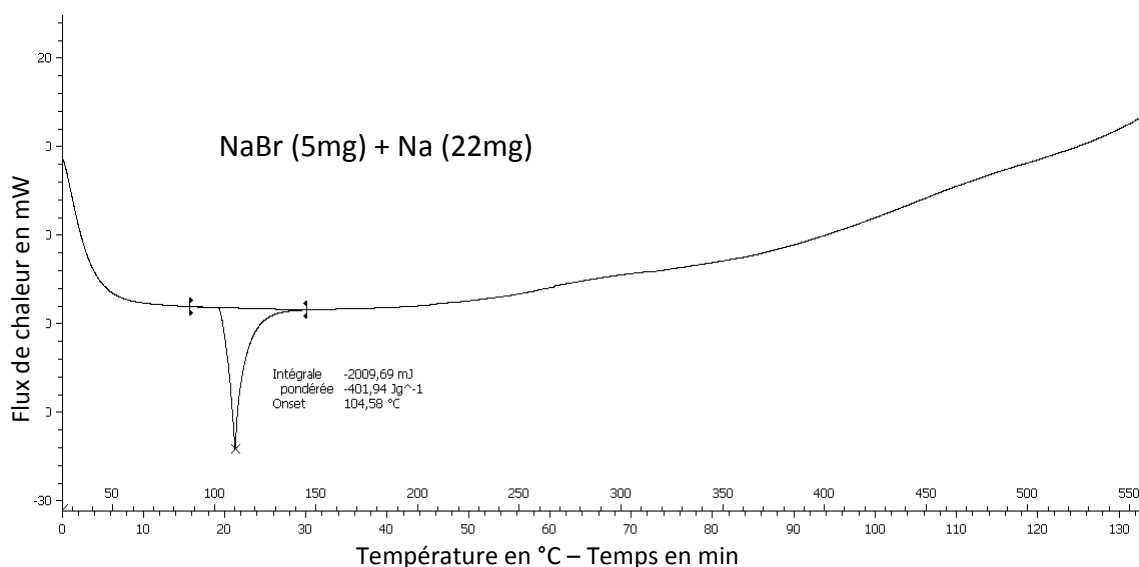


Figure 92 - Thermogramme NaBr (5 mg) + Na (22 mg), Mettler

On n'observe aucune réaction du bromure de sodium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Sel tétrasodique de l'EDTA

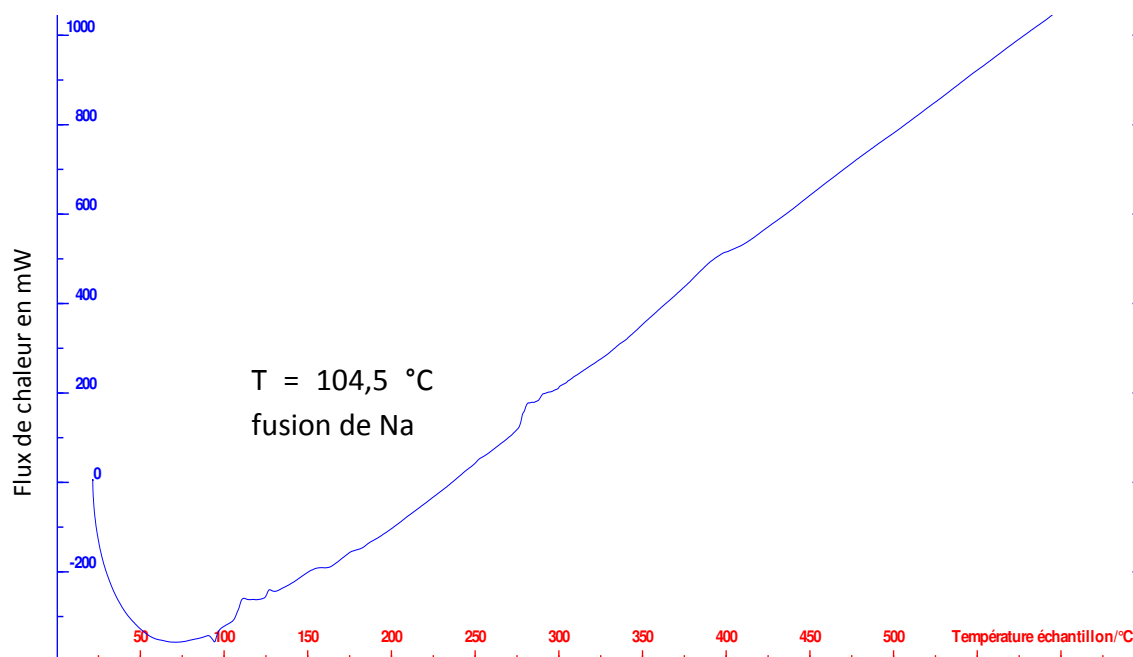


Figure 93 - Thermogramme  $\text{Na}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2)_2$  (133 mg) + Na (44 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du sel tétrasodique de l'EDTA avec le sodium en fonction de la température.

◇ Hydroxyde de potassium

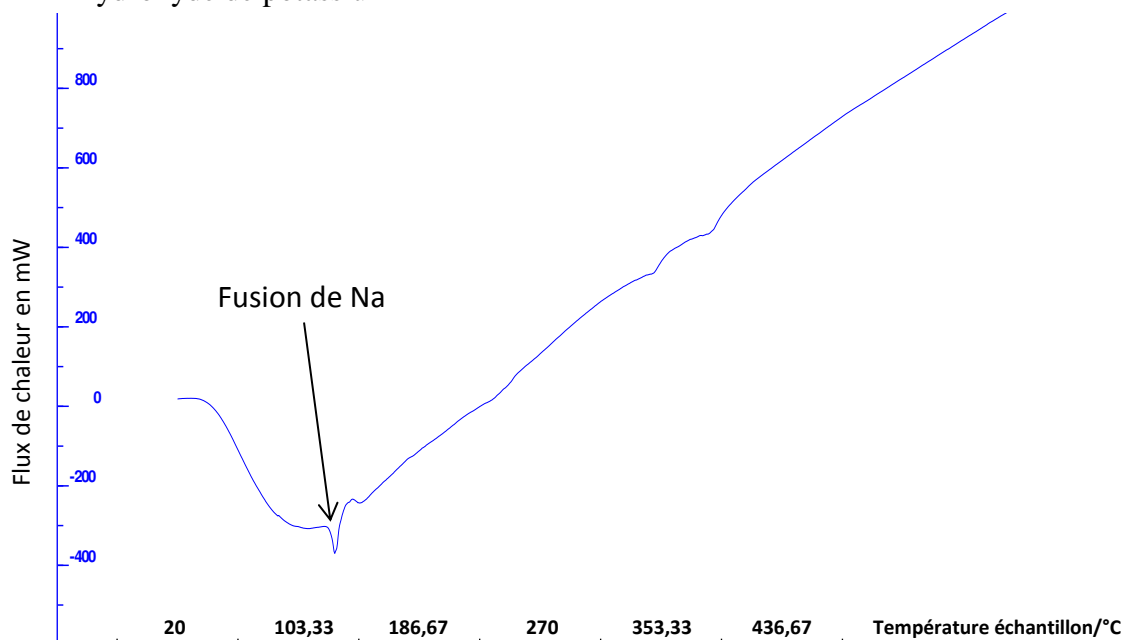


Figure 94 - Thermogramme KOH (112 mg) + Na (64 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction de l'hydroxyde de potassium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Sulfate de sodium

On n'observe aucune réaction du sulfate de sodium avec le sodium en fonction de la température.

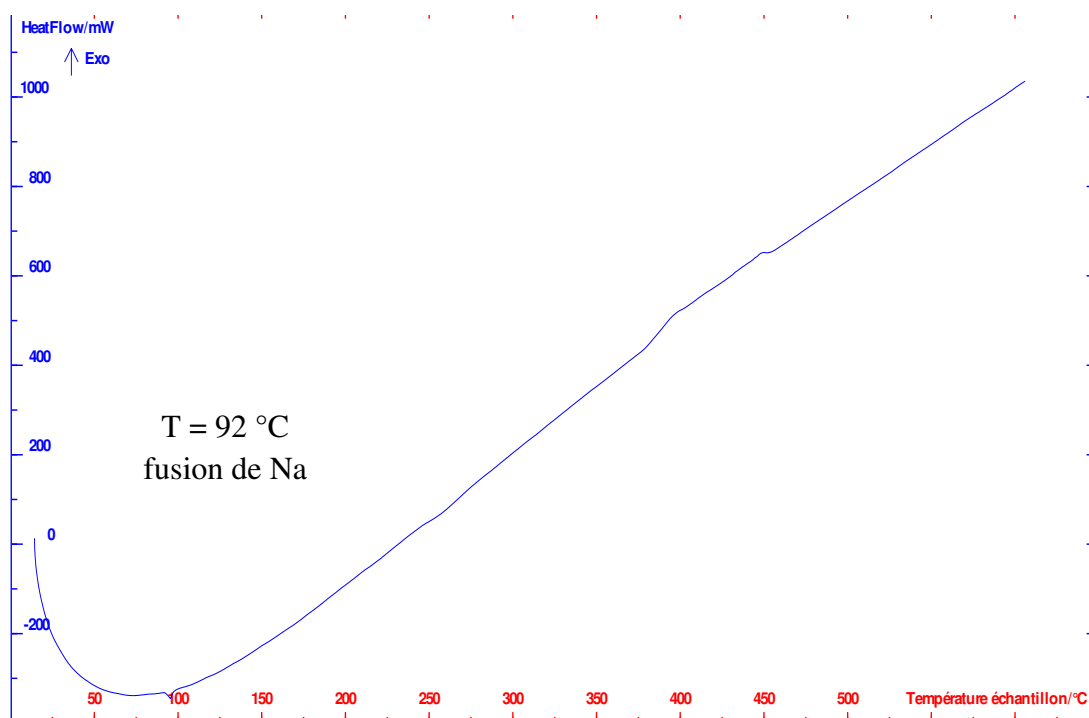


Figure 95 - Thermogramme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (135 mg) + Na (27 mg), Setaram

◇ Sulfite de sodium

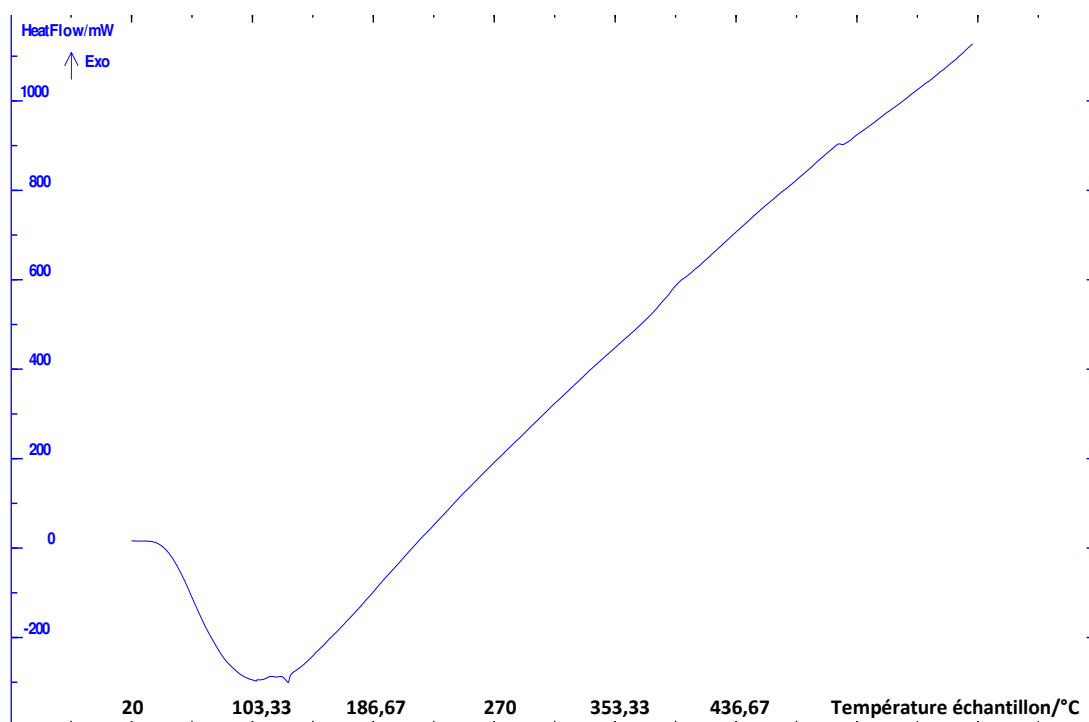


Figure 96 - Thermogramme  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (124 mg) + Na (39 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du sulfite de sodium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Carbonate de lithium

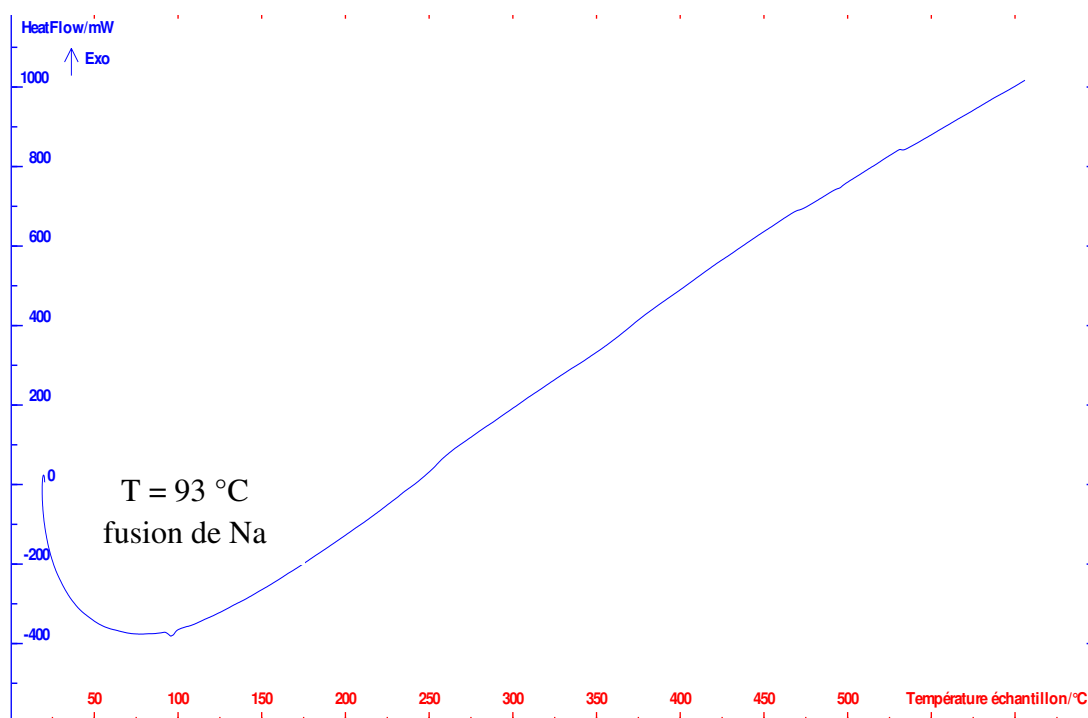


Figure 97 - Thermogramme  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (110 mg) + Na (31 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du carbonate de lithium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Bromure de lithium

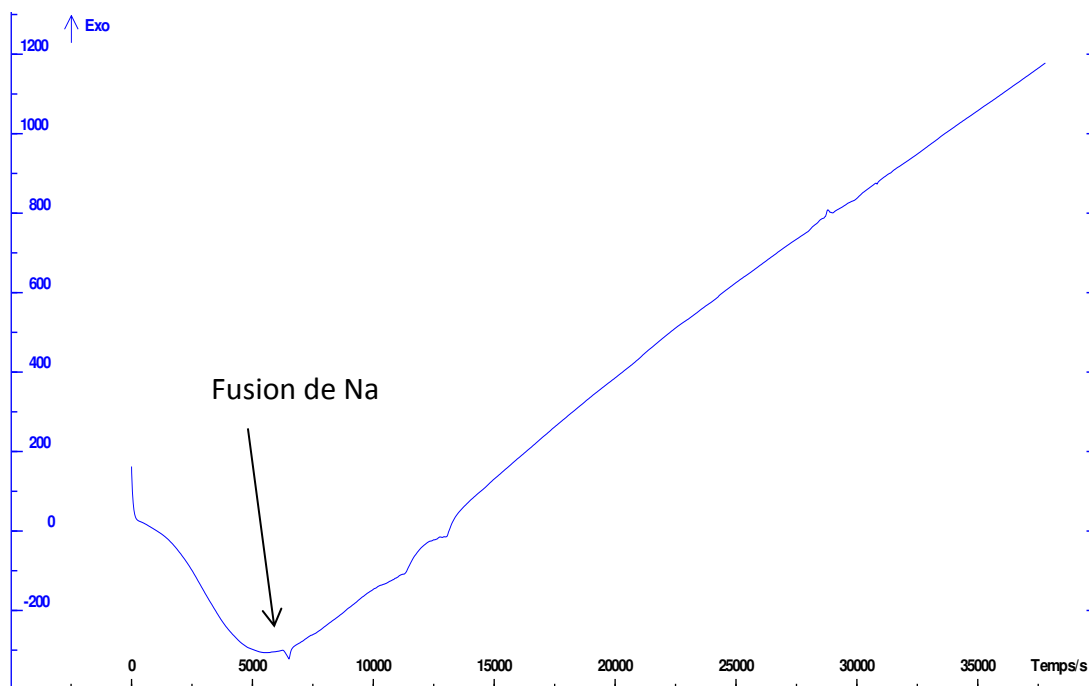


Figure 98 - Thermogramme LiBr (98 mg) + Na (54 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du bromure de lithium avec le sodium en fonction de la température.

◇ Chlorure de potassium

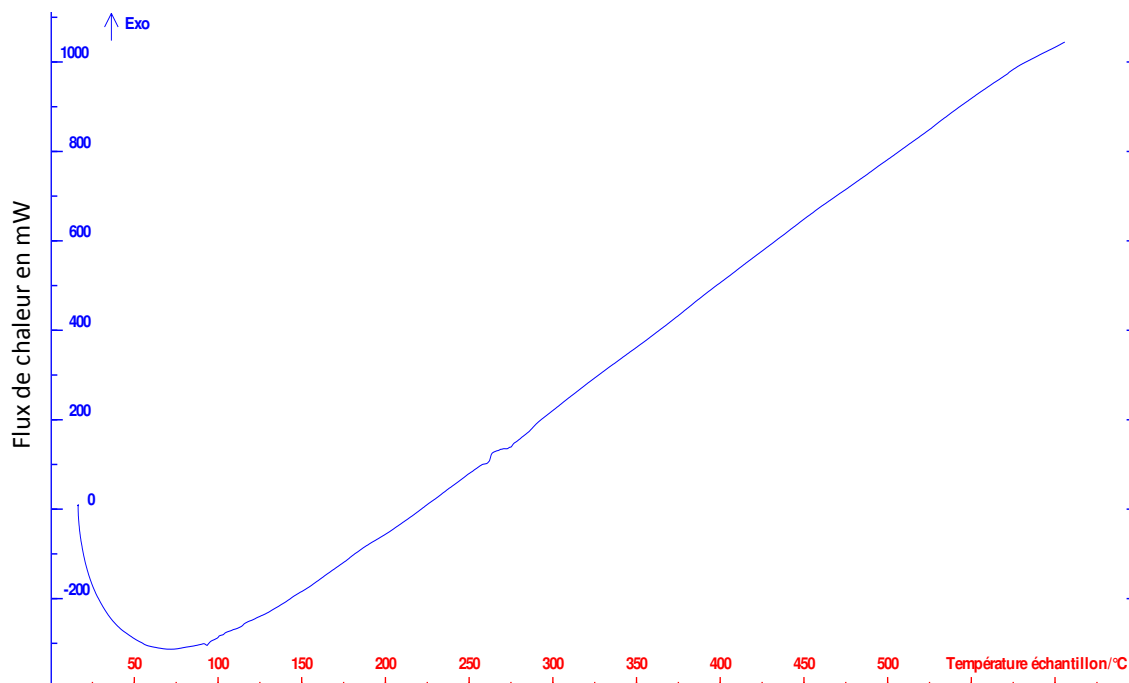


Figure 99 - Thermogramme KCl (96 mg) + Na (33 mg), Setaram

On n'observe aucune réaction du chlorure de potassium avec le sodium en fonction de la température.



## Annexe 2. Courbes d'activités d'eau de différents électrolytes

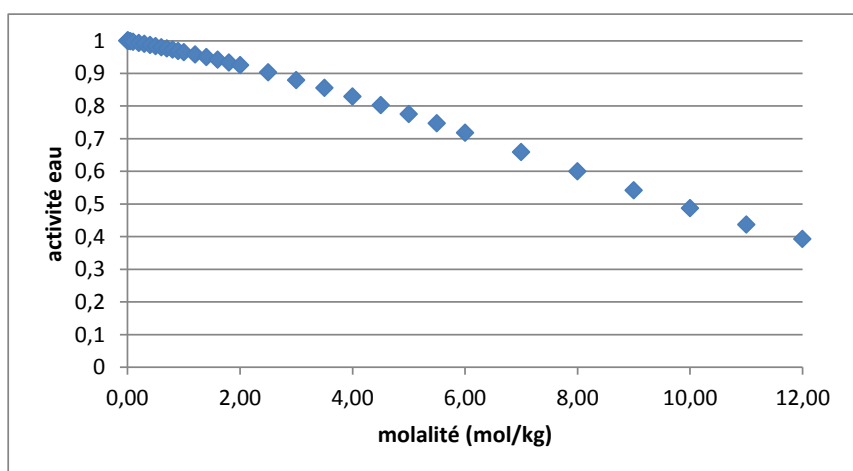


Figure 100 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaI à 25 °C [47]

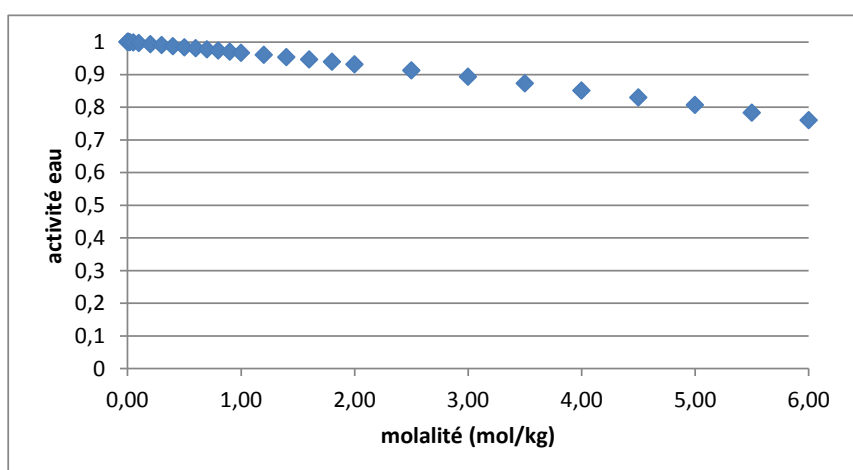


Figure 101 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaCl à 25 °C [47]

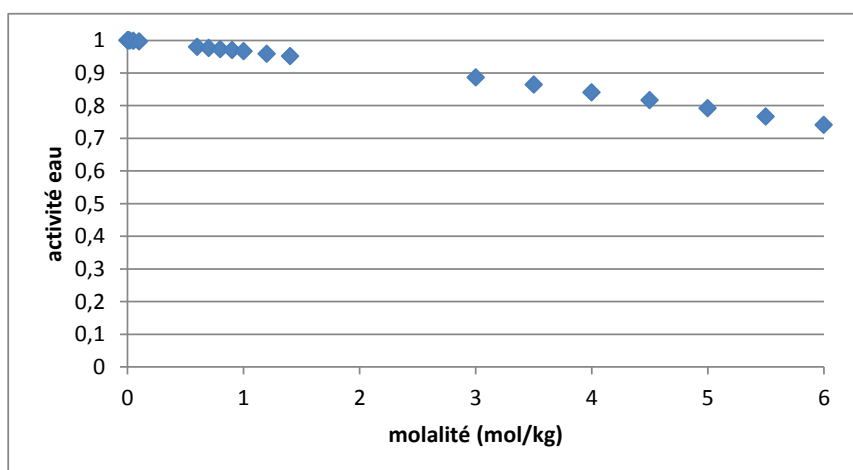


Figure 102 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaBr à 25 °C [47]

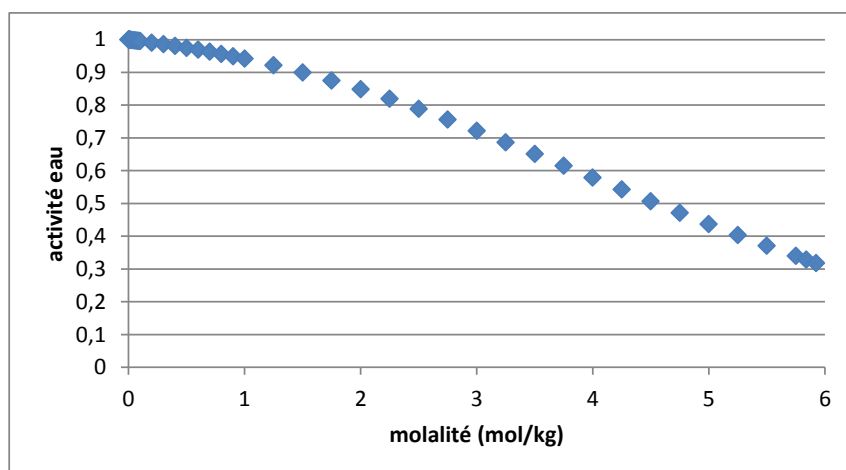


Figure 103 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{MgCl}_2$  à 25 °C [49]

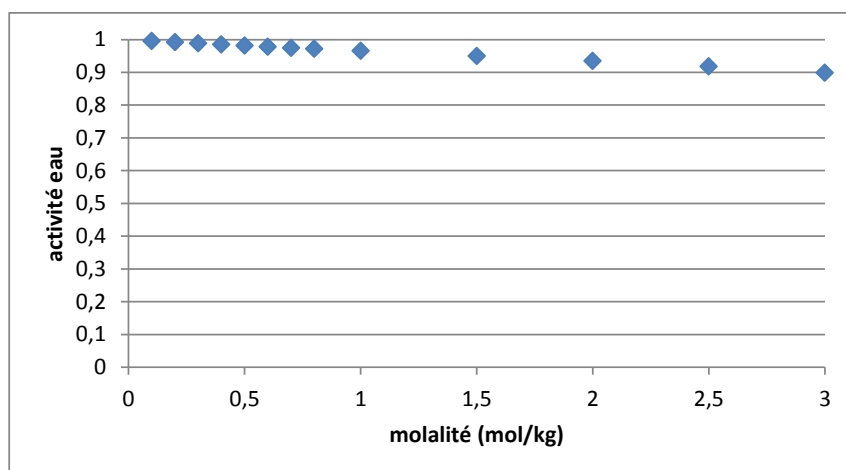


Figure 104 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 25 °C

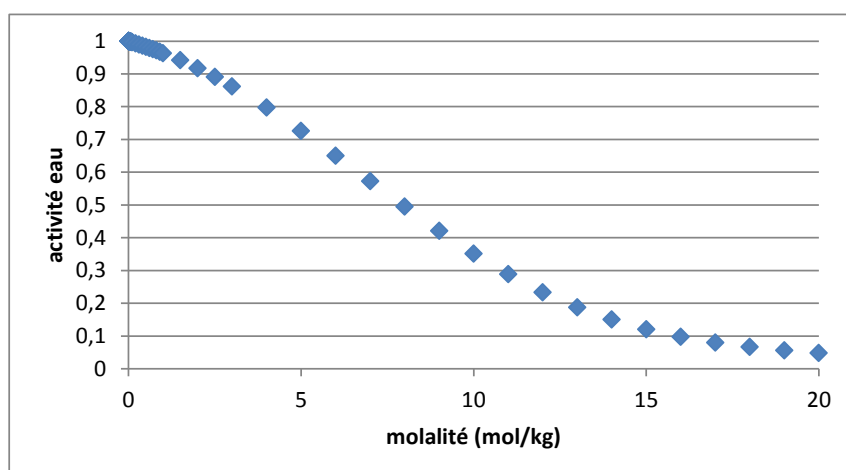


Figure 105 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{LiBr}$  à 25 °C

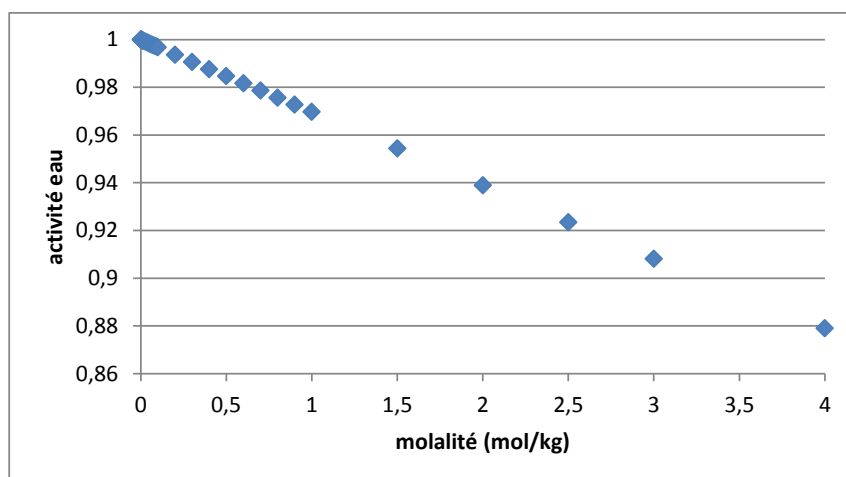


Figure 106 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiOH à 25 °C

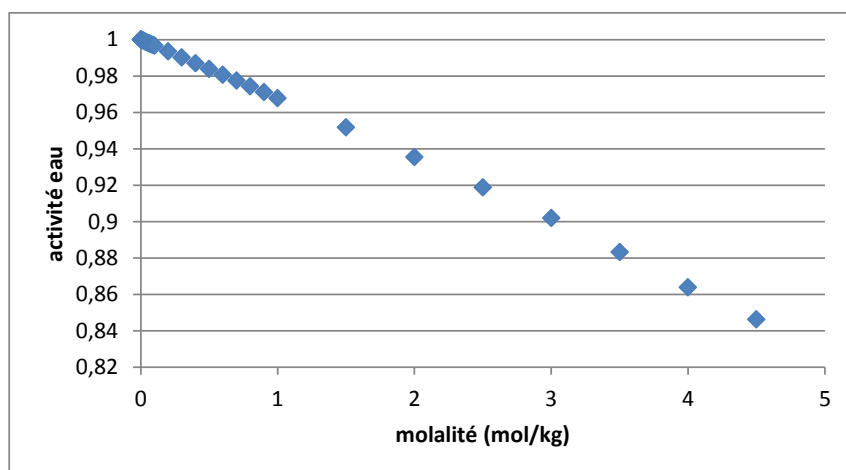


Figure 107 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KBr à 25 °C

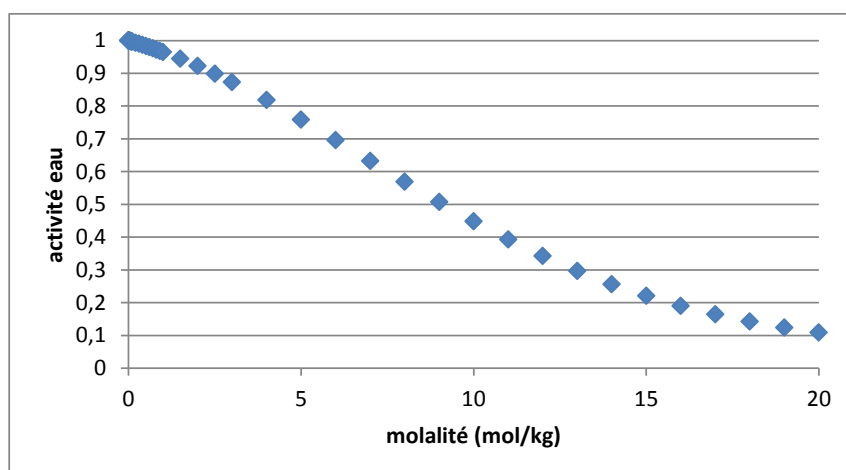


Figure 108 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KOH à 25 °C

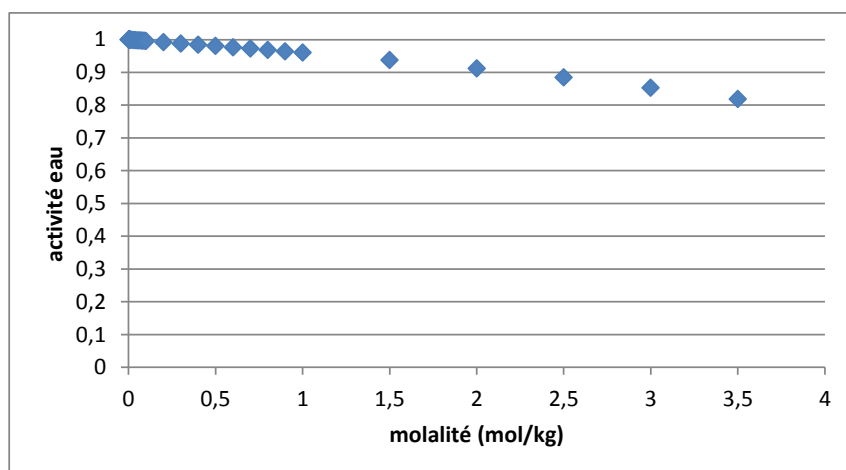


Figure 109 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  à 25 °C

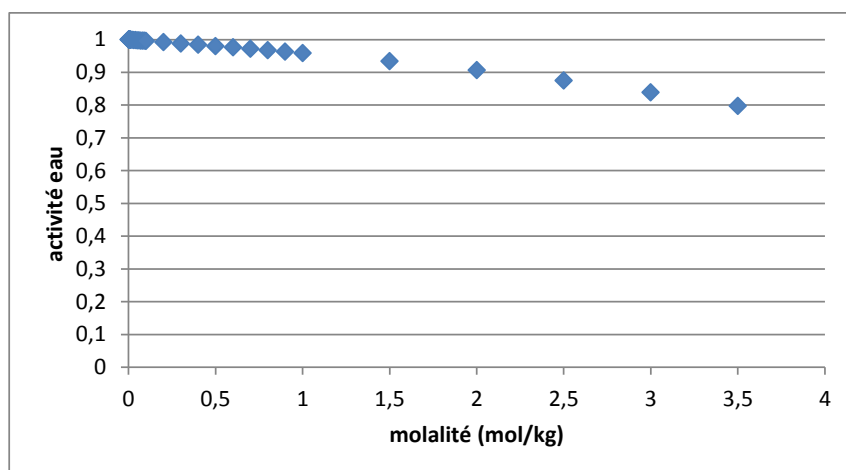


Figure 110 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{KCH}_3\text{CO}_2$  à 25 °C

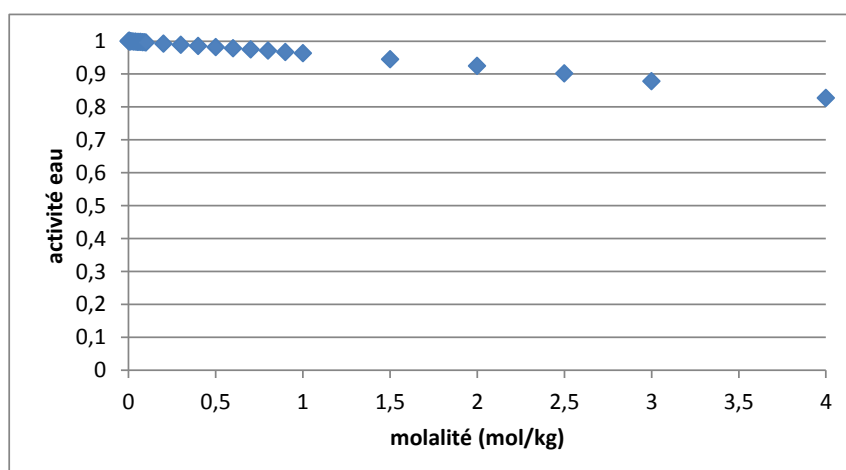


Figure 111 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{LiCH}_3\text{CO}_2$  à 25 °C

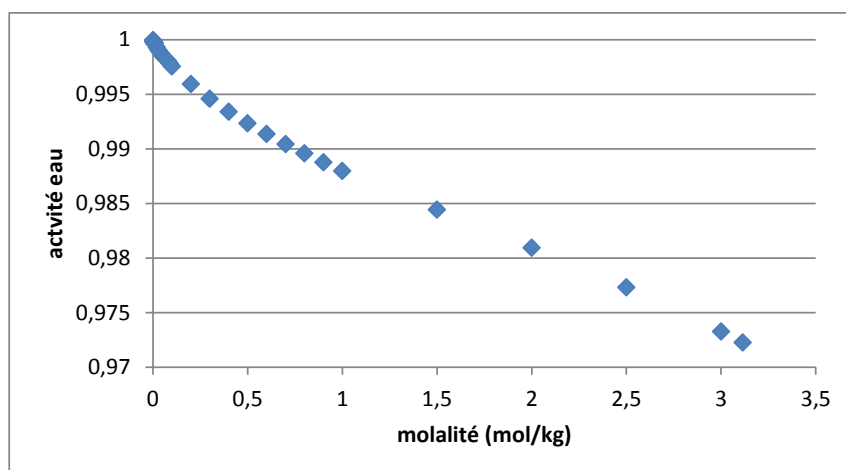


Figure 112 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 25 °C

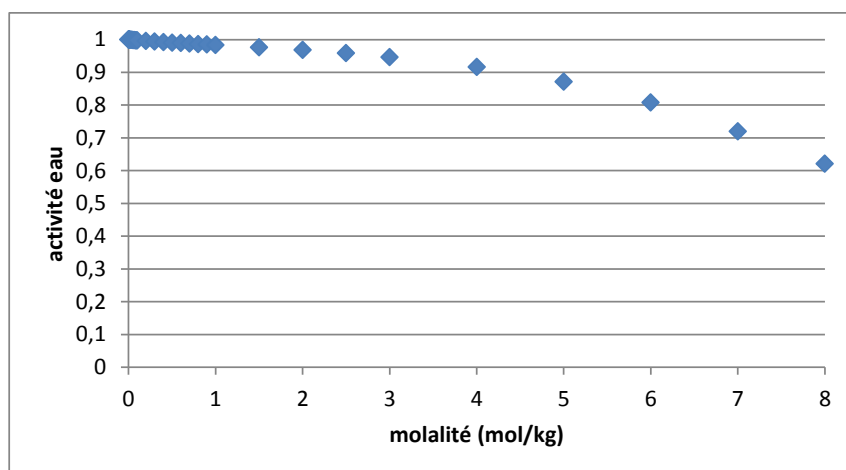


Figure 113 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à 25 °C

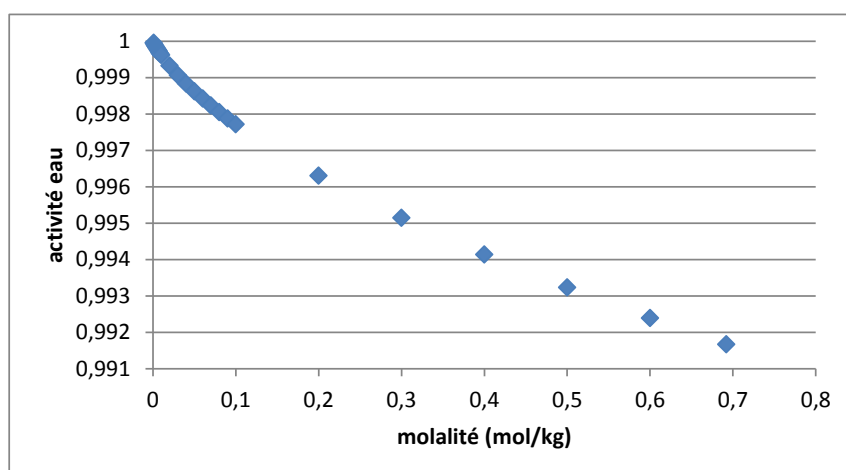


Figure 114 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à 25 °C

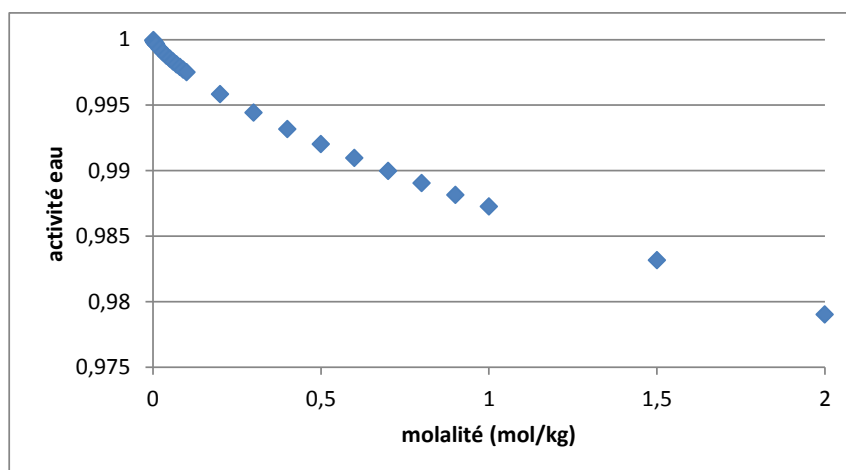


Figure 115 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  à 25 °C

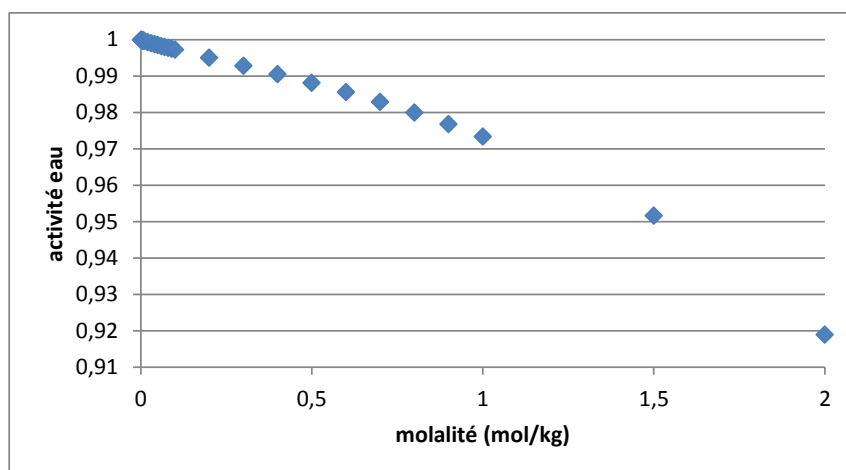


Figure 116 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{FeCl}_2$  à 25 °C

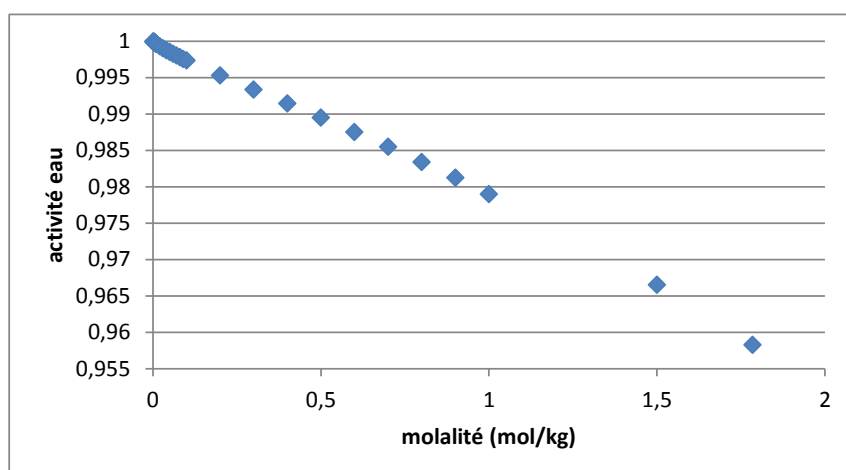


Figure 117 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour  $\text{BaCl}_2$  à 25 °C

### Annexe 3. Solubilité de différents sels

Sel	Solubilité à 25 °C (mol·L <sup>-1</sup> )
NaOH	25
NaCl	6,2
NaBr	9,2
NaI	12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,9
LiCl	20
KCl	4,8
FeCl <sub>3</sub>	5,6
CuCl <sub>2</sub>	5,6
MgCl <sub>2</sub>	5,9
FeCl <sub>2</sub>	5,1
BaCl <sub>2</sub>	1,8
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,0
LiOH	5,2
KOH	22
LiBr	21
KBr	5,7
LiCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	6,8
NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	6,1
KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	27
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,69
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,4

Tableau 13 – Solubilité des sels utilisés en mol/L à 25 °C [46]

Sel	Solubilité à 20 °C (mol·L <sup>-1</sup> )
Fe(OH) <sub>3</sub>	2·10 <sup>-9</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	2·10 <sup>-6</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>-4</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	0,38
Ba(OH) <sub>2</sub>	0,29 (à 25 °C)

Tableau 14 - Solubilité de certains produits de réaction en mol/L à 20 °C [46]

# Liste des figures & tableaux

---

Figure 1 - Représentation schématique du fonctionnement d'une centrale thermique .....	15
Figure 2 - Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée [6] .....	17
Figure 3 - Schéma de principe d'un réacteur à eau bouillante [7] .....	18
Figure 4 - Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides (Superphénix) [8] .....	20
Figure 5 - Pied d'un assemblage irradié de SuperPhénix avant (g.), après lavage (d.) [10] .....	22
Figure 6 - Comparaison des phases du sodium et de l'eau en fonction de la température (°C) à pression atmosphérique .....	23
Figure 7 - Photo de sodium solide en l'absence d'air [12] .....	24
Figure 8 - Photo d'un feu de sodium .....	25
Figure 9 - Diagramme d'explosivité du dihydrogène à température ambiante .....	26
Figure 10 - Schéma du dispositif expérimental de R. N. Newman et al [13] .....	27
Figure 11 - Schéma du modèle .....	29
Figure 12 - Exemple de résultat du code PRÉDIRE .....	31
Figure 13 - variation de la vitesse moyenne de réaction en fonction de la concentration en soude (KAERI) [22] .....	35
Figure 14 - Interactions de l'eau avec les ions (exemple du cation) .....	47
Figure 15 - Photos du dispositif expérimental LAVINO .....	52
Figure 16 - Système d'introduction du sodium .....	53
Figure 17 - (a) réaction Na/H <sub>2</sub> O – dispositif LAVINO : solution eau pure, volume solution 700 mL, masse Na 1,8 g, température solution initiale 30 °C (b) réaction Na/H <sub>2</sub> O - dispositif LAVINO ; solution LiCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 3 M, volume 700 mL masse Na 1,9 g (c) réaction Na/H <sub>2</sub> O - dispositif LAVINO ; solution NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 2 M, volume 700 mL, masse Na 1,9 g .....	56
Figure 18 - Liste des 20 sels envisagés initialement .....	57
Figure 19 - Exemple de thermogramme, réaction de KMnO <sub>4</sub> + Na en température .....	60
Figure 20 - Thermogramme KMnO <sub>4</sub> seul (17 mg) .....	61
Figure 21 - Thermogramme LiOH (96 mg) + Na (98 mg), Setaram .....	61
Figure 22 - Thermogramme LiCH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> (102 mg) + Na (58 mg), Setaram .....	62
Figure 23 - Thermogramme Na <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> OH(CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (102 mg) + Na (34 mg), Setaram .....	62
Figure 24 - Thermogramme NaOH (41 mg) + Na (31 mg), Setaram .....	63
Figure 25 - Thermogramme NaOH seul (1309 mg), Setaram .....	63
Figure 26 - Thermogramme NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> (147 mg) + Na (53 mg) .....	64
Figure 27 - Thermogramme K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (202 mg) + Na (33 mg), Setaram .....	64
Figure 28 - Thermogramme LiCl (20 mg) + Na (10 mg), Mettler .....	65
Figure 29 - Thermogramme NaCl (35 mg) + Na (19 mg), Mettler .....	65
Figure 30 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution eau pure, masse Na 1,8 g .....	68
Figure 31 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution eau pure 60 °C, masse Na 1,9 g .....	68



Figure 32 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acide chlorhydrique 0,0012 M, masse Na 1,9 g .....	69
Figure 33 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acide chlorhydrique 0,0024 M, masse Na 1,8 g .....	69
Figure 34 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 10 M, masse Na 2,0 g .....	70
Figure 35 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 5 M, masse Na 1,9 g .....	70
Figure 36 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 3 M, masse Na 1,7 g .....	71
Figure 37 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 2 M, masse Na 1,7 g .....	71
Figure 38 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,5 M, masse Na 1,9 g .....	72
Figure 39 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,1 M, masse Na 2,0 g .....	72
Figure 40 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 0,001 M, masse Na 1,9 g .....	73
Figure 41 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de sodium 3 M, masse Na 1,8 g .....	73
Figure 42 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de sodium 3 M, masse Na 1,6 g .....	74
Figure 43 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution iodure de sodium 3 M, masse Na 2,0 g .....	74
Figure 44 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de sodium 2 M, masse Na 1,8 g .....	75
Figure 45 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfate de sodium 1,5 M, masse Na 2,0 g .....	75
Figure 46 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfite de sodium 2 M, masse Na 1,7 g .....	76
Figure 47 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de sodium 3 M, masse Na 1,8 g .....	76
Figure 48 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de potassium 3 M, masse Na 1,9 g .....	77
Figure 49 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de potassium 3 M, masse Na 1,9 g .....	78
Figure 50 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de potassium 3 M, masse Na 2,0 g .....	78
Figure 51 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de potassium 3 M, masse Na 2,0 g .....	79
Figure 52 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sulfate de potassium 0,5 M, masse Na 1,9 g .....	79

Figure 53 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de potassium 3 M, masse Na 1,7 g .....	80
Figure 54 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de lithium 3 M, masse Na 1,9 g .....	81
Figure 55 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de lithium 3 M, masse Na 1,9 g .....	81
Figure 56 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution bromure de lithium 3 M, masse Na 2,0 g .....	82
Figure 57 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de lithium 3 M, masse Na 1,7 g.....	82
Figure 58 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de lithium 3 M, masse Na 2,0 g .....	83
Figure 59 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de sodium 3 M, masse Na 1,7 g.....	84
Figure 60 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de potassium 3 M, masse Na 1,9 g .....	84
Figure 61 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution hydroxyde de lithium 3 M, masse Na 1,9 g .....	85
Figure 62 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de sodium 3 M, masse Na 1,8 g .....	85
Figure 63 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de potassium 3 M, masse Na 1,9 g .....	86
Figure 64 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de lithium 3 M, masse Na 1,9 g .....	86
Figure 65 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de baryum 1,5 M, masse Na 2,0 g .....	87
Figure 66 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de magnésium 3 M, masse Na 1,5 g .....	87
Figure 67 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de sodium 2 M, masse Na 1,8 g .....	88
Figure 68 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de potassium 3 M, masse Na 2,0 g .....	88
Figure 69 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution carbonate de lithium 3 M, masse Na 1,7 g.....	89
Figure 70 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de sodium 3 M, masse Na 1,8 g.....	89
Figure 71 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de potassium 3 M, masse Na 1,7 g .....	90
Figure 72 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution acétate de lithium 3 M, masse Na 2,0 g .....	90
Figure 73 - Formule plane de l'EDTA tétrasodium .....	91
Figure 74 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution sel tétrasodique de l'EDTA 0,1 M, masse Na 1,7 g .....	91

Figure 75 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de fer III 0,1 M, masse Na 1,9 g .....	92
Figure 76 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de fer II 2 M, masse Na 1,9 g.....	93
Figure 77 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de cuivre 3 M, masse Na 1,7 g.....	93
Figure 78 - Mesure de la pression en fonction du temps lors d'une RSE - solution chlorure de magnésium 3 M, masse Na 1,5 g .....	94
Figure 79 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaOH à 25 °C [47] .....	97
Figure 80 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiCl à 25 °C [47] .....	97
Figure 81 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour CuCl <sub>2</sub> à 25 °C [48] .....	98
Figure 82 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KCl à 25 °C [47] .....	98
Figure 83 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaCl , KCl, LiCl, FeCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , et CuCl <sub>2</sub> à 25 °C .....	99
Figure 84 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaOH , KOH et LiOH à 25 °C .....	99
Figure 85 - Thermogramme Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (133 mg) + Na (33 mg), Setaram .....	104
Figure 86 - Thermogramme KBr (198 mg) + Na (35 mg), Setaram .....	104
Figure 87 - Thermogramme FeCl <sub>2</sub> (202 mg) + Na (48 mg), Setaram .....	105
Figure 88 - Thermogramme MgCl <sub>2</sub> (130 mg) + Na (33 mg), Setaram .....	105
Figure 89 - Thermogramme NaI (195 mg) + Na (33 mg), Setaram .....	106
Figure 90 - Thermogramme K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (117 mg) + Na (36 mg), Setaram .....	106
Figure 91 - Thermogramme BaCl <sub>2</sub> (90 mg) + Na (20 mg), Setaram .....	107
Figure 92 - Thermogramme NaBr (5 mg) + Na (22 mg), Mettler.....	107
Figure 93 - Thermogramme Na <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> (N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (133 mg) + Na (44 mg), Setaram.....	108
Figure 94 - Thermogramme KOH (112 mg) + Na (64 mg), Setaram .....	108
Figure 95 - Thermogramme Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (135 mg) + Na (27 mg), Setaram.....	109
Figure 96 - Thermogramme Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (124 mg) + Na (39 mg), Setaram.....	109
Figure 97 - Thermogramme Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110 mg) + Na (31 mg), Setaram .....	110
Figure 98 - Thermogramme LiBr (98 mg) + Na (54 mg), Setaram .....	111
Figure 99 - Thermogramme KCl (96 mg) + Na (33 mg), Setaram .....	111
Figure 100 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaI à 25 °C [47].....	112
Figure 101 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaCl à 25 °C [47] .....	112
Figure 102 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaBr à 25 °C [47] .....	112
Figure 103 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour MgCl <sub>2</sub> à 25 °C [49] .....	113
Figure 104 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25 °C .....	113
Figure 105 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiBr à 25 °C.....	113
Figure 106 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiOH à 25 °C .....	114
Figure 107 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KBr à 25 °C .....	114
Figure 108 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KOH à 25 °C.....	114
Figure 109 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> à 25 °C.....	115
Figure 110 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> à 25 °C.....	115
Figure 111 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour LiCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> à 25 °C.....	115
Figure 112 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> à 25 °C .....	116

Figure 113 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour $K_2CO_3$ à 25 °C .....	116
Figure 114 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour $K_2SO_4$ à 25 °C.....	116
Figure 115 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour $Na_2SO_3$ à 25 °C.....	117
Figure 116 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour $FeCl_2$ à 25 °C .....	117
Figure 117 - activité en fonction de la molalité (mol/kg) pour $BaCl_2$ à 25 °C.....	117

Tableau 1 - Bilan énergétique d'une fission nucléaire [4] .....	15
Tableau 2 - Composition isotopique de l'uranium.....	16
Tableau 3 - Effets de certains ions sur la structure de l'eau [42] .....	49
Tableau 4 - Effets de certains ions sur la structure de l'eau [41] .....	50
Tableau 5 - Tableau des sels étudiés .....	57
Tableau 6 - Comparaison de l'influence théorique des sels .....	58
Tableau 7 - Récapitulatif des résultats des sels de cation sodium .....	77
Tableau 8 - Récapitulatif des résultats des sels de cation potassium .....	80
Tableau 9 - Récapitulatif des résultats des sels de cation lithium .....	83
Tableau 10 - Potentiels Normaux d'oxydo-réduction, par rapport à $H^+/H_2$ , de quelques couples oxydant/réducteur [46] .....	92
Tableau 11 – Nombre d'hydratation de quelques ions à 25 °C [37] .....	95
Tableau 12 - $\Delta G_{HB}$ de certains ions dont les sels ont un impact sur le ralentissement de la RSE .....	100
Tableau 13 – Solubilité des sels utilisés en mol/L à 25 °C [46].....	118
Tableau 14 - Solubilité de certains produits de réaction en mol/L à 20 °C [46] .....	118

# Bibliographie

---

1. ASN. *Lexique*. 2013; Available from: <http://www.asn.fr/index.php/Bas-de-page/Pied-de-Page/Lexique/%28lettre%29/A/%28mot%29/2551>.
2. RTE. *Bilan électrique 2012*. 2013; Available from: [http://www.rte-france.com/uploads/Mediatheque\\_docs/vie\\_systeme/annuelles/Bilan\\_electrique/RTE\\_bilan\\_electrique\\_2012.pdf](http://www.rte-france.com/uploads/Mediatheque_docs/vie_systeme/annuelles/Bilan_electrique/RTE_bilan_electrique_2012.pdf).
3. OCDE, E. IEA, *production mondiale*. 2007.
4. Reuss, P., *Précis de neutronique* 2003: EDP Sciences.
5. Naudet, G. and P. Reuss, *Énergie, électricité et nucléaire* 2008.
6. ASN. *Les centrales nucléaires*. 2013; Available from: <http://www.asn.fr/index.php/Les-activites-controlees-par-l-ASN/Production-d-Electricite/Centrales-nucleaires>.
7. ASN. *Accident de la centrale de Fukushima*. 2011; Available from: <http://japon.asn.fr/index.php/Japon/Accident-de-la-centrale-de-Fukushima>.
8. énergies, F.d.e.A.p.l.c.d. *Superphénix* 2013; Available from: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/superphenix>.
9. IRSN. *Bases de connaissance*. 2013; Available from: <http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Glossaire/Pages/Glossaire.aspx>.
10. CEA, in *Clefs du CEA* 2007.
11. Choimet, N., *Thermodynamique : PC-PSI* 2004.
12. Chemistry, A. *Sodium Metal*. Available from: <http://chemistry.about.com/od/periodictableelements/ig/Element-Photo-Gallery.--98/Sodium-Metal.htm>.
13. Newman, R.R., A.R. Pugh, and C.A. Smith, *Explosive interaction between sodium and water, and material wastage in the vicinity of leaks in sodium water heat exchanges*, in *Liquid alkali metals* 1973, British Nuclear Energy Society.
14. Newman, R.N. and J.F.B. Payne, *The interaction of Sodium and Potassium with Air and Water*, in *ATOMIC ENERGY COMMISSION USA - REPORTS; 4-1-4-7 Liquid metal technology in energy production International conference; 2nd, Liquid metal technology in energy production* 1980, NTIS.
15. Carnevali, S., et al., *Present Knowledge and Beyond for the Sodium Destruction by hydrolysis*. EPRI 9th International Decommissioning and Waste Disposal Workshop, 2-4 novembre, Madrid, Espagne, 2010.
16. Carnevali, S., *Unsteady aspects of sodium-water reaction. Water cleaning of sodium containing equipments*, in *Génie des Procédés Industriels et Développement Durable* 2012, Université De Technologie Compiègne.
17. Soldaïni, M., M. Deluge, and G. Rodriguez. *Phenix plant decommissioning project*. in *IAEA-TECDOC-1633 meeting on Decommissioning of Fast Reactors after Sodium Draining*. 2009.
18. Chassignet, M., et al., *Challenges and Innovative Technologies On Fuel Handling Systems for Future Sodium-Cooled Fast Reactors*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2011. **48**(4): p. 662-668.
19. Levillain, C. and A. Lafon, *Procédé de transformation de sodium en soude aqueuse et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé*, CEA, Editor 1986

20. Lakshmanan, A.R., et al., *A novel method of non-violent dissolution of sodium metal in a concentrated aqueous solution of Epsom salt*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**: p. 3460-3468.
21. Simon, N., et al. *Innovative technologies on fuel assemblies cleaning for sodium fast reactors - First considerations on cleaning process*. in ICAPP'12. 2012. Chicago, USA.
22. Choi, J.H., et al. *Experiments on the Sodium-Sodium Hydroxide Reaction for a Sodium Waste Treatment*. in Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting May 10-11. 2007. Republic of Korea.
23. Debye, P., *Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte*. Physikalische Zeitschrift, 1924. **25**(5): p. 97-107.
24. Robinson, R.A. and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*. 2nd Edition ed1959.
25. Bromley, L.A., *Approximate individual ion values of  $\beta$  (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1972. **4**: p. 669-673.
26. Pitzer, K.S., *Theory : Ion interaction Approach*, in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* 1979, CRC Press.
27. Pitzer, K.S. and J.J. Kim, *Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 1974. **96**(18): p. 5701-5707.
28. Schwartzenruber, J. *De la Thermodynamique aux Procédés : concepts et simulations*. 2011 [cited 2011; 2.3.4:[Available from: [http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/ThermoPro\\_html.html](http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/ThermoPro_html.html)].
29. Vidal, J., *Thermodynamique Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Technip ed. Publications de l'Institut Français du Pétrole 1997.
30. Bérard, D.R., et al., *Structure of the metal-electrolyte solution interface: Theoretical results for simple models*. Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(2): p. 1024-1033.
31. Inchekel, R., *Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures*, 2008, Mines de Paris.
32. Ball, F.X., W. Fürst, and H. Renon, *Representation of Deviation From Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model*. American Institute of Chemical Engineers, 1985. **31**.
33. Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. American Institute of Chemical Engineers, 1975. **21**.
34. Bérard, D.R., et al., *Structure of the metal-aqueous electrolyte solution interface*. Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(22): p. 4719-4728.
35. Bérard, D.R., et al., *Structure and properties of the metal-liquid interface*. Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(7): p. 6271-6280.
36. Simonin, J.P. and H. Hendrawan, *Effect of a Salt on the Kinetics of Solute Transfer at a Free Liquid/Liquid Interface*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(30): p. 7163-7170.
37. Cwiklik, L., et al., *Reactivity of a sodium atom in vibrationally excited water clusters: An ab initio molecular dynamics study*. Chemical Physics Letters, 2008. **460**(1-3): p. 112-115.
38. Flèche, J.L. and P. Lovera, 2012, Rapport CEA.
39. Covington, A.K. and T. Dickinson, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems* 1973: Plenum Press.

40. Frank, H.S. and M.W. Evans, *Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes*. The Journal of Chemical Physics, 1945. **13**(11).
41. Marcus, Y., *Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking*. Chemical Reviews, 2009. **109**(3): p. 1346–1370.
42. Marcus, Y., *Effect of ions on the structure of water*. Pure and Applied Chemistry, 2010. **82**(10): p. 1889-1899.
43. Gurney, R.W., *Ionic processes in solution*, ed. McGraw-Hill 1953, New York
44. Marcus, Y., *Ion Solvation* 1985: Wiley.
45. Lacroix, M., et al., *Study of innovative chemical processes for sodium fast reactor fuel assemblies cleaning*. Procedia Chemistry 7, 2012: p. 84–91.
46. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82 ed 2001-2002: CRC Press.
47. Hamer, W.J. and Y.C. Wu, *Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **1**(4): p. 1047-1100.
48. Goldberg, R.N., *Evaluated Activity and Osmotic Coefficients for Aqueous Solutions: Bi-Univalent Compounds of Lead, Copper, Manganese, and Uranium*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1979. **8**(4): p. 1005-1050.
49. Goldberg, R.N. and R.N. Nuttall, *Evaluated Activity and Osmotic Coefficients for Aqueous Solutions: The Alkaline Earth Metal Halides*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1978. **7**(1): p. 263-310.